

Untersuchungen
an sterisch einheitlichem Polyalanin
in Lösung und als Faser

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
WOLFGANG WERNER
aus Leipzig

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Untersuchungen
an sterisch einheitlichem Polyalanin
in Lösung und als Faser

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde



eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
WOLFGANG WERNER
aus Leipzig

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am	04.06.1976
Tag der mündlichen Prüfung	25.06.1976
Berichterstatter:	Prof.Dr. G. Ebert
Mitberichterstatter:	Prof.Dr. F. H. Müller

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1972 bis 1976
am Institut für Polymere im Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Ebert, danke
ich herzlich für die stete und wohlwollende Förderung dieser
Arbeit.

Herrn Prof. Dr. F. H. Müller danke ich für die freundliche
Übernahme des Korreferats.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit in
dankenswerter Weise unterstützt.

1.	Einleitung und Zusammenfassung	1
2.	Grundlagen der Statistik	2
2.1	Grundlagen der Statistik	2
2.1.1	2.1.1.1	2
2.1.2	2.1.2.1	2
2.1.3	2.1.3.1	2
2.1.4	2.1.4.1	2
2.1.5	2.1.5.1	2
2.1.6	2.1.6.1	2
2.1.7	2.1.7.1	2
2.1.8	2.1.8.1	2
2.1.9	2.1.9.1	2
2.1.10	2.1.10.1	2
2.1.11	2.1.11.1	2
2.1.12	2.1.12.1	2
2.1.13	2.1.13.1	2
2.1.14	2.1.14.1	2
2.1.15	2.1.15.1	2
2.1.16	2.1.16.1	2
2.1.17	2.1.17.1	2
2.1.18	2.1.18.1	2
2.1.19	2.1.19.1	2
2.1.20	2.1.20.1	2
2.1.21	2.1.21.1	2
2.1.22	2.1.22.1	2
2.1.23	2.1.23.1	2
2.1.24	2.1.24.1	2
2.1.25	2.1.25.1	2
2.1.26	2.1.26.1	2
2.1.27	2.1.27.1	2
2.1.28	2.1.28.1	2
2.1.29	2.1.29.1	2
2.1.30	2.1.30.1	2
2.1.31	2.1.31.1	2
2.1.32	2.1.32.1	2
2.1.33	2.1.33.1	2
2.1.34	2.1.34.1	2
2.1.35	2.1.35.1	2
2.1.36	2.1.36.1	2
2.1.37	2.1.37.1	2
2.1.38	2.1.38.1	2
2.1.39	2.1.39.1	2
2.1.40	2.1.40.1	2
2.1.41	2.1.41.1	2
2.1.42	2.1.42.1	2
2.1.43	2.1.43.1	2
2.1.44	2.1.44.1	2
2.1.45	2.1.45.1	2
2.1.46	2.1.46.1	2
2.1.47	2.1.47.1	2
2.1.48	2.1.48.1	2
2.1.49	2.1.49.1	2
2.1.50	2.1.50.1	2
2.1.51	2.1.51.1	2
2.1.52	2.1.52.1	2
2.1.53	2.1.53.1	2
2.1.54	2.1.54.1	2
2.1.55	2.1.55.1	2
2.1.56	2.1.56.1	2
2.1.57	2.1.57.1	2
2.1.58	2.1.58.1	2
2.1.59	2.1.59.1	2
2.1.60	2.1.60.1	2
2.1.61	2.1.61.1	2
2.1.62	2.1.62.1	2
2.1.63	2.1.63.1	2
2.1.64	2.1.64.1	2
2.1.65	2.1.65.1	2
2.1.66	2.1.66.1	2
2.1.67	2.1.67.1	2
2.1.68	2.1.68.1	2
2.1.69	2.1.69.1	2
2.1.70	2.1.70.1	2
2.1.71	2.1.71.1	2
2.1.72	2.1.72.1	2
2.1.73	2.1.73.1	2
2.1.74	2.1.74.1	2
2.1.75	2.1.75.1	2
2.1.76	2.1.76.1	2
2.1.77	2.1.77.1	2
2.1.78	2.1.78.1	2
2.1.79	2.1.79.1	2
2.1.80	2.1.80.1	2
2.1.81	2.1.81.1	2
2.1.82	2.1.82.1	2
2.1.83	2.1.83.1	2
2.1.84	2.1.84.1	2
2.1.85	2.1.85.1	2
2.1.86	2.1.86.1	2
2.1.87	2.1.87.1	2
2.1.88	2.1.88.1	2
2.1.89	2.1.89.1	2
2.1.90	2.1.90.1	2
2.1.91	2.1.91.1	2
2.1.92	2.1.92.1	2
2.1.93	2.1.93.1	2
2.1.94	2.1.94.1	2
2.1.95	2.1.95.1	2
2.1.96	2.1.96.1	2
2.1.97	2.1.97.1	2
2.1.98	2.1.98.1	2
2.1.99	2.1.99.1	2
2.1.100	2.1.100.1	2



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552328_0076

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Darstellung der Substanzen	4
2.1. Darstellung der N-Carboxy-anhydride	4
2.1.1. L-Alanin-NCA, D-Alanin-NCA	5
2.1.2. N _ε -Carbobenzoxy-L-lysin-NCA	5
2.2. Polymerisation	6
2.2.1. Substanzpolymerisation	6
2.2.2. Polymerisation in Lösung	7
3. Ergebnisse und Diskussion	12
3.1. Polyalanin in Lösung	12
3.1.1. Viskosimetrische Messungen	12
3.1.1.1. Viskosimetrische Charakterisierung der Polymerisate	15
3.1.1.2. Einfluß der Polymerisationsbedingungen auf die Molmasse	17
3.1.1.3. Konformations- und Assoziationsuntersuchungen	18
3.1.1.4. Viskosimetrische Untersuchungen an PLA-PDA-Gemischen	26
3.1.2. Messungen der optischen Rotation	33
3.1.3. Untersuchungen mittels Ultrazentrifugation	34
3.2. Fasern und Folien	36
3.2.1. Herstellung	36
3.2.2. Untersuchung an Fasern und Folien	37
3.2.2.1. Röntgenbeugung	37
3.2.2.2. Mechanische Untersuchungen	40
3.2.2.3. Differentialthermoanalyse	44

	Seite
3.2.2.4. Thermomechanische Analyse	44
3.2.2.5. Kontraktionsmessungen	46
4. Zusammenfassung	53
5. Experimentelles	55
5.1. Präparationen	55
5.1.1. Reinigung der Reagenzien und Lösungsmittel	55
5.1.2. Trocknung der Geräte	56
5.1.3. Darstellung der NCA's	57
5.1.4. Polymerisation	59
5.1.4.1. Polymerisation im offenen Gefäß	59
5.1.4.2. Polymerisation im geschlossenen Gefäß	60
5.1.5. Verarbeitung der Polymerisate	62
5.1.5.1. Herstellung der Folien	62
5.1.5.2. Herstellung der Fasern	62
5.2. Messungen	66
5.2.1. Viskosimetrische Messungen	66
5.2.1.1. Lösungen	66
5.2.1.2. Viskosimeter	67
5.2.2. Optische Messungen	70
5.2.3. Ultrazentrifugation	70
5.2.4. Röntgenbeugung	70
5.2.5. Zug-Dehnungs-Messungen	71
5.2.6. Differentialthermoanalyse	72
5.2.7. Thermomechanische Analyse	72
5.2.8. Kontraktionsmessungen	72
6. Literaturverzeichnis	73

Abkürzungen

Cbo-L-lysin	N ϵ -carbobenzoxy-L-lysin
Copol	(N ϵ -Cbo-L-lysin)-(L-alanin)-Copolymeres
DCA	1,2-Dichloräthan
DCE	Dichloressigsäure
Dioxan	1,4-Dioxan
DMF	N,N-Dimethyl-formamid
DTA	Differentialthermoanalyse
EW	Einwaage
it	isotaktisch
IR	Infrarot
NCA	N-Carboxy-anhydrid
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ORD	Optische Rotationsdispersion
PDA	Poly-D-alanin
PLA	Poly-L-alanin
PLG	Poly-L-glutaminsäure
PMMA	Poly-methyl-methacrylat
st	syndiotaktisch
TFE	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Thermomechanische Analyse
UV	Ultraviolett

1. Einleitung und Problemstellung

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Keratinfasern hängen ganz entscheidend von der molekularen Ordnung ihrer Bauelemente, der Polypeptidketten, ab. Diese ist zunächst durch die definierte Aufeinanderfolge bestimmter, zu einer Kette kondensierter Aminosäuren als Primärstruktur gegeben. Von der Größe und chemischen Natur der Aminosäure-Seitenketten werden zugleich die Möglichkeiten für die räumliche Anordnung dieser Ketten hinsichtlich der eigenen Geometrie wie in Bezug auf die Nachbarketten bestimmt (Sekundär- und Tertiärstruktur: Konformation). Wasserstoffbrücken der in der Gerüstkette vorhandenen Carbonamidgruppen sowie von entsprechenden Seitengruppen, Salzbrücken ionisierter Seitengruppen, hydrophobe Wechselwirkungen sowie kovalente Verknüpfungen können intra- und interchenar betätigt werden und so bestimmte Konformationen stabilisieren.

Seit Veröffentlichung der Arbeiten von PAULING und COREY (1) bestehen feste Vorstellungen hinsichtlich der Geometrie der Konformationstypen. Ihre bekanntesten Vertreter sind die α -Helix, die z. B. in den geordneten fibrillären Bereichen der tierischen Haare und anderer Keratine vorkommt, und das β -Faltblatt u. a. in Seiden und Vogelfedern. Bei den α -Helices bestehen Wasserstoffbrücken zwischen den CO-NH-Gruppen des Hauptketten-Gerüsts parallel zur Schraubenachse, während die β -Struktur solche Bindungen zwischen den Ketten senkrecht zur Molekülachse ermöglicht. Schließlich sei noch die Kollagentripelhelix als dritte fundamentale Konformation bei Faserproteinen erwähnt.

In einer Anzahl von Arbeiten wurde die Stabilität dieser geordneten Strukturen und ihr Übergang in nichtperiodische Konformationen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß man durch gezielte Einwirkung auf eine oder mehrere der o. a. haupt- oder seitenketten-

spezifischen Wechselwirkungen solche Übergänge beeinflussen kann. So zeigten die Untersuchungen EBERTs et al. (2 - 4), daß die Temperaturlage der bei Faserkeratinen beobachteten, auf Zusammenbruch der geordneten Konformation beruhenden sogenannten Superkontraktion auf die Wechselwirkungen bestimmter Elektrolyt- und Tensidionen mit den entsprechenden, im Keratin in definierten stöchiometrischen Verhältnissen vorhandenen Seitengruppen zurückgeführt werden kann. Die Deutung der Befunde stützt sich auf die unterschiedlichen Anteile an Peptidresten mit apolaren, polaren und ionogenen Seitengruppen der untersuchten Wollarten. Durch Messungen an kovalent vernetzter Seide in konzentrierten Elektrolytlösungen wurden analoge Ergebnisse erhalten (5).

Es liegt daher nahe, Polypeptidfasern zu untersuchen, deren chemische Zusammensetzung weniger komplex und damit überschaubarer und deren von der Konformation der Makromoleküle abhängigen physikalisch-chemischen Eigenschaften deshalb einfacher zu interpretieren sind, als dies bei den nativen Keratinen der Fall ist. Das Fibroin von Naturseiden enthält zu einem hohen Prozentsatz (Anaphe moloneyi: 95.2 %, Bombyx mori: 87.4 %) Aminosäuren mit kurzen Seitenketten (Glycin: $-H$, Alanin: $-CH_3$; Serin: $-CH_2-OH$); diese Zusammensetzung erlaubt die einen hohen Kristallinitätsgrad begründende β -Faltblattstruktur. Im amorphen Teil der Seidenfibroine werden hauptsächlich Aminosäuren mit sperrigen Seitenketten gefunden. Fasern aus Poly-L-alanin sollten also erlauben, den spezifischen Einfluß kurzer, apolarer Seitenketten auf das Verhalten von Keratinfasern in Elektrolyt- und Tensidlösungen zu untersuchen. Durch den Einbau von N_ϵ -Carbobenzoxyl-L-lysin als Aminosäure mit sperriger Seitenkette lassen sich die Kristallinitätsverhältnisse bei nativen Proteinen vom Typ des Seidenfibroins in einem gewissen Maße simulieren.

Zu diesem Zweck sollten zunächst in Anlehnung an in jüngerer Zeit entwickelte, durchaus anwendungsorientierte Verfahren (6), Fasern

aus Poly-L-alanin und seinen Copolymeren hergestellt werden. Dazu war ein Technikums-Maßstab zu wählen, um ausreichende Mengen an Fasern zu gewinnen, deren durch die Herstellungsbedingungen geprägten Charakteristika konstant waren.

Das außergewöhnliche Verhalten einiger Poly- α -aminosäuren, z.B. Poly-L-alanin und Poly-L-leucin, in Lösung und gegenüber Lösungsmitteln wurde gelegentlich in der Literatur beschrieben und auch während der Durchführung dieser und zeitlich paralleler Arbeiten des Arbeitskreises (7, 8) beobachtet. So wurden bisher nur ganz wenige Medien gefunden, in denen Poly-L-alanin - zudem zu wenigen Prozenten - löslich ist. Racemisches Polyalanin, das keine geordnete Struktur aufbauen kann, zeigt eine wesentlich günstigere Solubilität. Wegen der erheblichen Bedeutung, die das Löslichkeitsverhalten der Polymere für das Verspinnen zu Fasern hat, und vieler noch offener Probleme auf diesem Gebiet, erschien es notwendig, auch den Fragen nachzugehen, die sich aus Polymer-Lösungsmittel- und Polymer-Polymer-Wechselwirkungen ergeben.

Weiterhin sollte in diesem Zusammenhang die Konformation der gelösten Polymeren unter den hier angewandten Bedingungen untersucht werden.

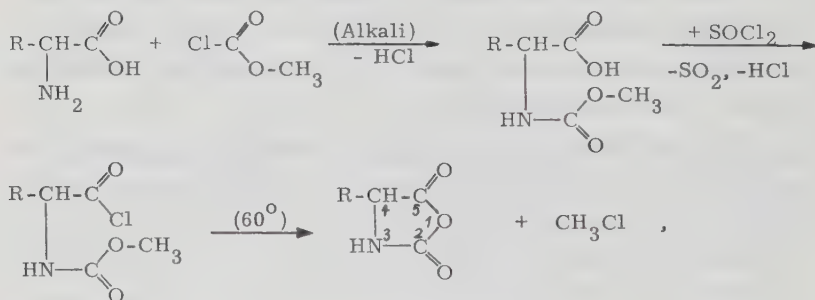
2. Darstellung der Substanzen

2.1. Darstellung der N-Carboxy-anhydride

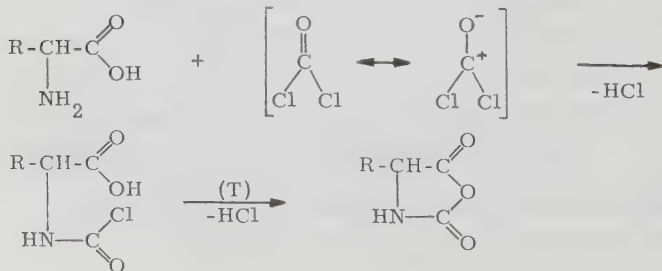
Die N-Carboxy-anhydride (NCA's) der α -Aminosäuren ermöglichen als aktivierte Monomere die Synthese hochmolekularer Polypeptide. Ihr einfachster Vertreter, Oxazolidin-2.5-dion (Glycin-NCA), wurde erstmals von LEUCHS (9) dargestellt und beschrieben.

Prinzipiell lassen sich die NCA's aller α -Aminosäuren darstellen; sie sind in 4-Stellung (s.u.) substituierte Derivate des ursprünglichen LEUCHSschen Anhydrids. Trifunktionelle Aminosäuren sind dabei durch Blockierung der weiteren reaktiven Gruppe in der Seitenkette zu schützen.

Während LEUCHS noch nach einem mehrstufigen Verfahren arbeitete



hat sich unter den inzwischen entwickelten Synthesen die von FUCHS (10) angegebene Methode durchgesetzt:

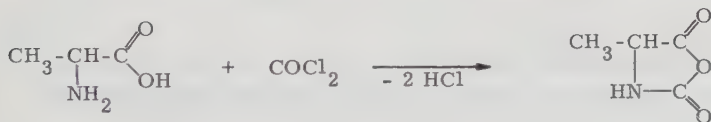


Dabei wird im ersten Schritt der Reaktion die Aminogruppe elektrophil angegriffen. In dem nach Abspaltung von Chlorwasserstoff entstandenen instabilen Zwischenprodukt vollzieht sich der Ringschluß nach der Abspaltung eines weiteren HCl-Moleküls. - Die Vorteile des Verfahrens sind: Einstufigkeit, Schnelligkeit, keine Racemisierung.

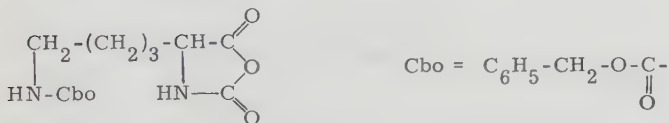
NCA's sind im reinen Zustand farblose, kristalline Substanzen, die sich beim Schmelzpunkt zersetzen. Sie sind außerordentlich reaktiv; die Gegenwart von Wasser, Alkoholen und speziell Basen auch in geringen Konzentrationen bei mäßigen Temperaturen führen zur Polymerisation unter CO_2 -Abspaltung.

2.1.1. L-Alanin-NCA, D-Alanin-NCA

L- bzw. D-Alanin wurde nach dem FUCHSschen Verfahren bei 35°C mit Phosgen in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt:



2.1.2. N_ϵ -Carbobenzoxy-L-lysin-NCA



Die Darstellung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei Alanin-NCA.

2.2. Polymerisation

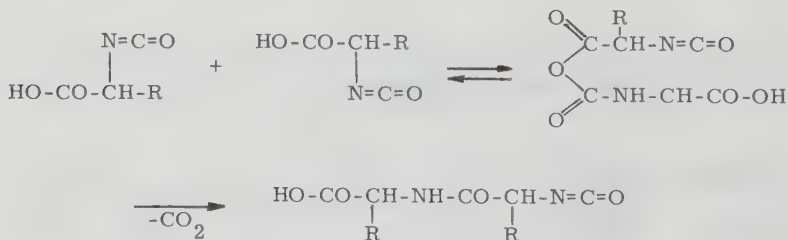
2.2.1. Substanzpolymerisation

LEUCHS beobachtete beim Schmelzen von NCA-Kristallen die Entwicklung von Kohlendioxid; der Rückstand war nicht mehr löslich. Die spätere Untersuchung dieser Erscheinung durch KATCHALSKI und Mitarbeiter (12) ergab, daß das NCA unter den Versuchsbedingungen (Schmelztemperatur, $p = 10^{-3}$ Torr) quantitativ polymerisiert war. Im allgemeinen werden jedoch bei diesem Verfahren keine hohen Polymerisationsgrade erreicht.

Für die Polymerisation in Substanz wird der folgende Mechanismus erwogen (13). Die Isomerisierung des NCA zum entsprechenden Isocyanat



führt über dessen Addition mit einem weiteren Isocyanat zu einem Carbaminsäureanhydrid, dessen Decarboxylierung die Knüpfung der Peptidbindung ermöglicht:

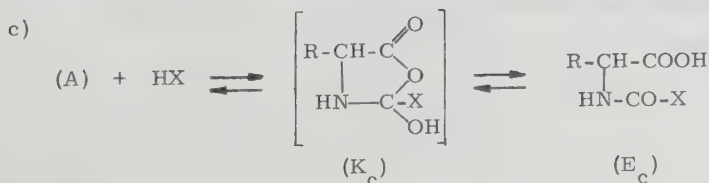
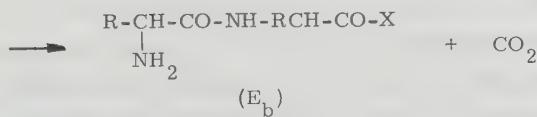
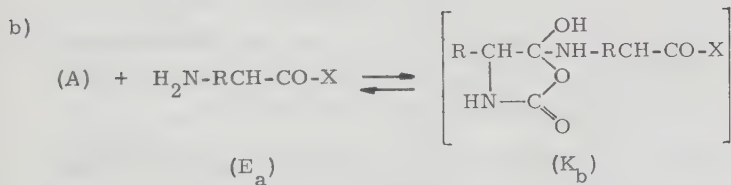
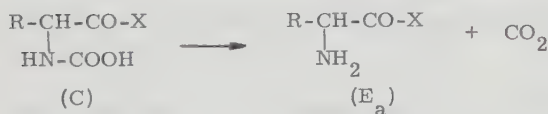
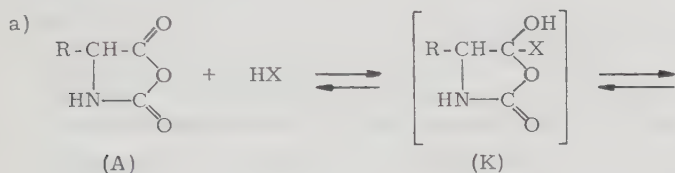


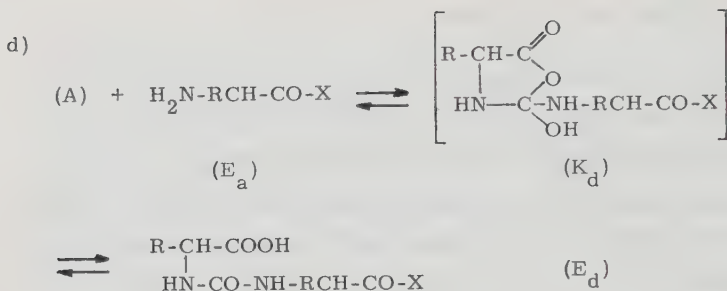
Das terminale Isocyanat kann leicht hydrolysiert werden (Kettenabbruch) oder aber in der beschriebenen Weise zum Tripeptid usw. weiterreagieren.

2.2.2. Polymerisation in Lösung

Entsprechend der chemischen Natur des die Polymerisation von NCA's initiiierenden Agens wurden aufgrund von kinetischen Messungen sehr unterschiedliche Reaktionsmechanismen angenommen.

Für Basen wie Ammoniak, primäre und sekundäre Amine sowie Wasser und Alkohole geben HEYNS et al. (14,15) folgenden Reaktionsmechanismus an:





$X = NH_2, NHR, NR_1R_2; OH, OR$

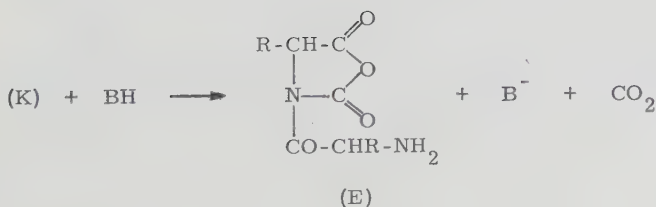
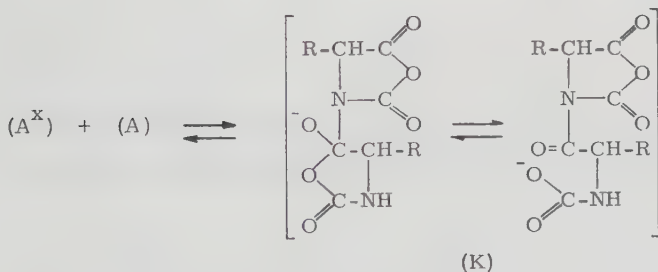
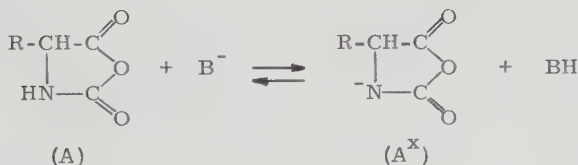
In diesem Schema greift in der Startreaktion a) die nucleophile Base HX das NCA in 5-Stellung des Rings an. Über das Zwischenprodukt (K) wird durch Ringaufspaltung die Carbaminsäure (C) erhalten, die ihrerseits zum Aminosäure-Derivat (E_a) und Kohlendioxid zerfällt.

In analoger Weise führt das Kettenwachstum b) mit einem weiteren Molekül NCA und dem hinsichtlich der endständigen freien Aminogruppe wie ein primäres Amin reagierenden (E_a) über das Zwischenprodukt (K_b) und die Carbaminsäure (C_b) zum Peptid (E_b). Das Endprodukt kann nun mit weiterem (A) das Kettenwachstum fortsetzen.

Für den speziellen Fall der Initiierung mit Wasser ($X = OH$) fanden WOODWARD und SCHRAMM (21), daß die unter a) eintretende Hydrolyse des NCA sehr viel langsamer verläuft als das Kettenwachstum.

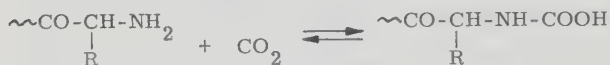
Mögliche Kettenabbruch-Reaktionen sind unter c) und d) dargestellt. Der Zerfall der Zwischenprodukte (K_c) und (K_d) führt zu den Carbaminsäure bzw. Harnstoffderivaten (E_c) und (E_d), die mit weiterem (A) nicht reagieren können und damit die Kette abbrechen. Allerdings sollen die Abbruchreaktionen mit diesen "irregulären" Endprodukten für den gesamten Polymerisationsverlauf eine nur untergeordnete Rolle spielen.

Ein prinzipiell anderes Reaktionsschema ist nach BAMFORD (16, 7) dann zu erwarten, wenn die Polymerisation mit tertiären Aminen oder starken Basen, z.B. Alkoholaten (B^-), gestartet wird. Im ersten Schritt wird vom Stickstoff des NCA (A) ein Proton abgespalten. Das so aktivierte Monomere (A^X) kann nun entweder mit einem weiteren (A^X) oder einem nicht aktivierten (A) durch nucleophilen Angriff auf das jeweils in 5-Stellung befindliche Carboxyl-C reagieren. Es entsteht das bifunktionelle Zwischenprodukt (K), das durch Reprotonisierung und Decarboxylierung in (E) übergeht. Das weitere Kettenwachstum erfolgt durch Angriff eines (E) an einem (A), durch Kombination zweier (E) oder durch Angriff eines (A^X) an (E).



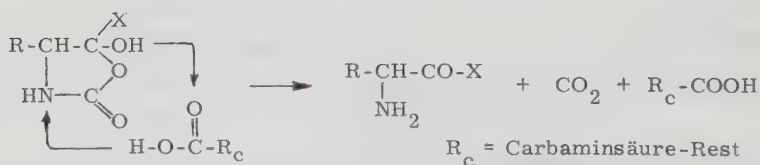
BALLARD und BAMFORD (18) fanden, daß der Partialdruck des bei der Polymerisation entstehenden Kohlendioxids einen deutlichen Einfluß auf die Kinetik der Reaktion ausübt.

Nach FRANKEL und KATCHALSKI (19) reagiert CO_2 reversibel mit Aminosäuren bzw. deren Derivaten zu den entsprechenden Carbaminsäuren:



Die Autoren stützen sich dabei auf die Befunde FAURHOLTS bei der Untersuchung der Reaktion von CO_2 mit aliphatischen Aminen.

Es wurde gefunden, daß geringe Konzentrationen an schwachen Säuren (hier: α -Picolinsäure) die Polymerisation zu katalysieren vermögen (18). In diesem Sinne soll die Carbaminsäure die Ringöffnung der Zwischenprodukte (K) (s.S. 7) bzw. die Decarboxylierung der Carbaminsäure-Derivate (C) nach diesem Schema beschleunigen:



Das gleiche Schema ist auf die Zwischenprodukte des Kettenwachstums anwendbar.

Der Mechanismus der anscheinend katalysatorfreien, thermischen Polymerisation, bei der hohe Polymerisationsgrade erzielt wurden (6) und die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde, ist noch ungeklärt. Es ist denkbar, daß einige oder alle der hier erörterten Mechanismen eine Rolle dabei spielen. So kann die Polymerisation

durch verbliebene Spuren an Wasser oder anderen aktiven Verunreinigungen, ferner durch Reaktionen mit der alkalihaltigen Glaswand initiiert werden. Gesichert erscheint, daß der Polymerisationsgrad vom Eigendruck des entstehenden Kohlendioxids im Reaktionsgefäß abhängt (s.S.17 und 59).

Folgende Homo- und Copolymeren wurden durch thermische Polymerisation der entsprechenden NCA's in 1.4-Dioxan bzw. Toluol dargestellt:

Bezeichnung	Gehalt an Mol-%		
	L-Alanin	D-Alanin	N _ε -Cbo-L-lysin
PLA-1	100		
PLA-2	100		
PLA-3	100		
PLA-4	100		
PLA-5	100		
PLA-6	100		
PDA		100	
Copol 98/2	98		2
Copol 95/5	95,1		4,9
Copol 90/10	89,7		10,3
Copol 80/20	79,1		20,9

Tab. 1 Übersicht über die dargestellten Homo- und Copolymeren

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Polyalanin in Lösung

3.1.1. Viskosimetrische Messungen

Aus Viskositätsmessungen an Lösungen von Makromolekülen kann man nach STAUDINGER das Molekulargewicht ermitteln; Grundlage hierfür ist einmal das EINSTEINSche Viskositätsgesetz für eine Dispersion kugelförmiger Teilchen in einem homogenen Medium der Viskosität η_0 . Hiernach gilt für die relative Viskosität

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \varphi = 1 + 2.5 \frac{c}{\rho}$$

wo φ der Volumenbruch, c die Konzentration und ρ die Dichte der dispergierten bzw. gelösten Teilchen sind.

Die Dichte ρ gelöster knäueelförmiger Makromoleküle ist aber nach dem KUHNschen Wurzelgesetz im quasi-kräftefreien Fall, also unter Θ -Bedingungen, der Quadratwurzel aus der Molmasse M umgekehrt proportional.

Allgemein gilt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] = K_{\eta} \cdot M^a$$

Der Exponent a ist bei Makromolekülen mit höherer Dichte, als sie dem statistischen Knäuel entspricht, kleiner als 0.5, bei "kompakten" Makromolekülen wie globulären Proteinen oder Glykogen ist $a = 0$. Andererseits nimmt a bei Makromolekülen, die gegenüber dem idealen statistischen Knäuel aufgeweitet sind, Werte größer als 0.5 an. Als Aufweitungsursachen kommen relativ starre Kettenglieder, elektrostatische Abstoßung ionisierter Gruppen oder Solvatationserscheinungen in Betracht. Einen Extremfall stellen starre stäbchenförmige Makromoleküle wie α -helikale Poly- α -amino-säuren dar. Hier ist zwar

ebenso wie bei den kompakten globulären Makromolekülen die Dichte von der Molmasse unabhängig und damit das zugrunde liegende Modell nicht mehr anwendbar. Jedoch ist die Länge des Moleküls der Molmasse proportional, so daß man für den End-zu-End-Abstand

$$\sqrt{h^2} = M \cdot \text{const.} \text{ gegenüber } \sqrt{h^2} = \sqrt{M} \cdot \text{const.}$$

erhält. Durch Einsetzen dieser Beziehung in die für die "Knäuel"-Dichte folgt

$$\rho = \text{const.} \cdot M^{-2}.$$

Damit ergibt sich schließlich ein Wert von $a = 2$. Insofern kann der Wert von a zur Charakterisierung der Teilchengestalt herangezogen werden.

Änderungen der Teilchengestalt treten im Fall der hier untersuchten Poly- α -amino-säuren dann ein, wenn Helix-Knäuel-Umwandlungen stattfinden. In solchen Fällen beobachtet man drastische Änderungen der Viskosität im Umwandlungsbereich. Dies folgt allein schon daraus, daß der Wert des Exponenten a von 2 auf unter 1 absinken kann. Ein Beispiel hierfür ist die Helix-Knäuel-Umwandlung von Poly- γ -benzyl-glutamat in Dichloressigsäure (DCE)/Dichloräthan (DCÄ)-Gemischen, wobei $a = 0.87$ wird (22, 23).

Wird einerseits die Dichte und in gewissem Umfang die Gestalt des Moleküls durch a charakterisiert, so werden andererseits die durch intermolekulare Wechselwirkungen bewirkten Abweichungen der reduzierten Viskosität η_{sp}/c von idealem Verhalten durch die HUGGINSsche Reihenentwicklung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 c + \dots$$

berücksichtigt.

$k_H \cdot [\eta]^2$ entspricht dabei dem 2. Virialkoeffizienten, wenn auch die theoretische Deutung der HUGGINS-Konstanten k_H bzw. des o.a.

Produkts nicht so eindeutig ist wie bei diesem. Nach ELIAS, BAREISS und IBRAHIM (24-26) sollen Werte von $k_H > 0.5$ mit Sicherheit auf eine Assoziation der gelösten Makromoleküle hindeuten, während $k_H < 0.5$ nicht notwendig die Abwesenheit von Assoziaten beweist. Ursache solcher Assoziaten können intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen von End-, Seiten- oder auch Carbonamidgruppen der Hauptketten, ferner lyophobe "Bindungen" sein.

Viskositätsmessungen sind im Zusammenhang mit dem Studium von Poly- α -aminosäuren von vielfältigem Nutzen, also nicht nur allein zur Molmassebestimmung geeignet. Sie sind es besonders, wenn es sich um solche wie sterisch einheitliches Polyalanin handelt, das praktisch nur in Dichloressigsäure (DCE), Trifluoressigsäure (TFE) und Hexafluorisopropanol und darin bis zu wenigen Prozenten löslich ist. Dies bedingt, daß Molmassenbestimmungen nach Absolutmethoden entweder wegen der Aggressivität der Lösungsmittel, deren zu hohen Dichte und der geringen Löslichkeit sehr schwierig bzw. wenig zuverlässig sind (Ultrazentrifugation, Endgruppenbestimmung). Andererseits versagen beim System PLA/DCE auch optische Methoden, von denen Aussagen über die Molekülkonformation erwartet werden könnten; die Lösungen sind so wenig UV-durchlässig bzw. so schwach konzentriert, daß Messungen des Circular dichroismus gar nicht, optische Rotationsmessung nur begrenzt möglich sind.

3.1.1.1. Viskosimetrische Charakterisierung der Polymerisate

Die viskosimetrische Molmassenbestimmung ist eine Relativmethode und bedarf zur Ermittlung der Parameter K_η und a der Eichung mit Proben bekannter Molmasse. Gleichwohl kann sie, wie im vorliegenden Fall einer polymerhomologen Reihe zur relativierenden Charakterisierung der verschiedenen Ansätze herangezogen werden.

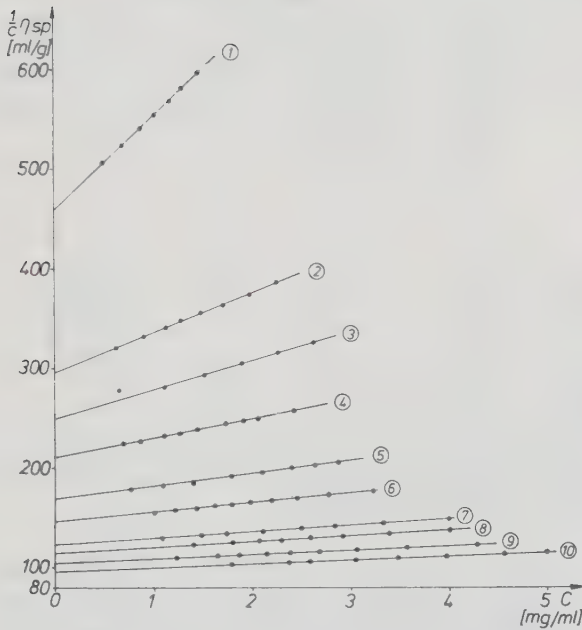


Abb. 1 Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskositäten von Lösungen der Polymerisate in DCE bei 20°C. 1 PLA-6, 2 PLA-5, 3 PLA-4, 4 Copol 80/20, 5 PDA, 6 Copol 90/10, 7 Copol 95/5, 8 Copol 98/2, 9 PLA-3, 10 PLA-2

Die Auswertung der in Abb. 1 dargestellten Messungen führte zu folgenden Werten für $[\eta]$, k_H und $k_H \cdot [\eta]^2$:

Polymerisat	$[\eta]$ ml/g	k_H	$k_H \cdot [\eta]^2$ $10^4 \text{ ml}^2/\text{g}^2$
PLA-1	~ 30	-	-
PLA-2	95	0.44	0.4
PLA-3	104	0.43	0.45
PLA-4	250	0.46	2.9
PLA-5	295	0.45	4.0
PLA-6	460	0.45	9.5
PDA	170	0.45	1.3
Copol 98/2	114	0.45	0.6
Copol 95/5	122	0.46	0.7
Copol 90/10	145	0.45	0.95
Copol 80/20	210	0.44	1.95

Tab. 2 Viskosimetrische Kennwerte von Lösungen der Polymerisate in DCE bei 20°C. Der Wert für PLA-1 wurde nach einer Messung bei 50°C abgeschätzt.

Wie aus Tab. 2 weiter hervorgeht, ist die HUGGINS-Konstante in reiner DCE-Lösung praktisch konstant und beträgt 0.45 ± 0.01 , während das dem 2. Virialkoeffizienten entsprechende Produkt $k_H \cdot [\eta]^2$ von 0.4 auf $9.5 \cdot 10^4 \text{ ml}^2/\text{g}^2$ um mehr als das 20-fache zunimmt. Setzt man voraus, daß sich K_η und a in dieser polymerhomologen Reihe nicht ändern, ferner daß wegen der stäbchenförmigen Gestalt (s.u.) des Makromoleküls $a \approx 2$, unterscheiden sich die größte (PLA-6) von der niedrigsten mittleren Molmasse (PLA-2) um den Faktor 2.2. Hierbei macht sich natürlich bemerkbar, daß $[\eta]$ quadratisch von der Molmasse abhängt, diese in $k_H \cdot [\eta]^2$ also mit der 4. Potenz eingeht. Oder: Bei einem stäbchenförmigen Makromolekül macht sich die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität aufgrund zwischenmolekularer Wechselwirkungen stärker bemerkbar als beim "Knäuel"-Molekül.

3.1.1.2. Einfluß der Polymerisationsbedingungen auf die Molmasse

Die gefundenen Grenzviskositätszahlen $[\eta]$ als relatives Maß für die bei den einzelnen Polymerisationsansätzen erhaltenen mittleren Molmassen erlauben es auch, deren Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen (s.S.59) zu diskutieren (s.Abb. 2).

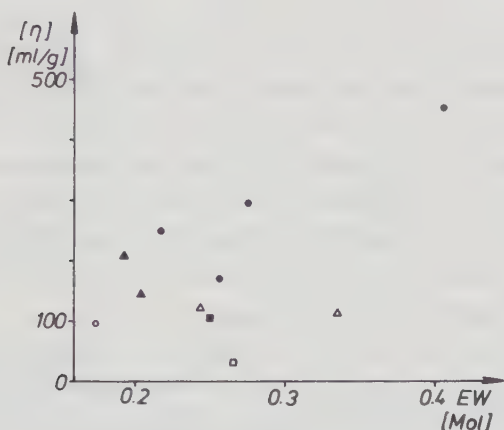


Abb. 2 Grenzviskositätszahlen der Polymerisate in Abhängigkeit von der Einwaage (EW) und den Polymerisationsbedingungen. ausgefüllte Zeichen = geschlossene Polymerisation, offene Zeichen = offene Polymerisation. Lösungsmittel: Kreise = Dioxan, Quadrate = Toluol, Dreiecke = Copolymerisation in Dioxan.

Die katalytische Wirkung des bei der Polymerisation entstehenden Kohlendioxids (s.u. 2.2.2.) wird deutlich, wenn man die $[\eta]$ -Werte der Polymerisate vergleicht, die jeweils nach dem offenen bzw. geschlossenen Verfahren erhalten wurden: Beim geschlossenen Verfahren werden längere Ketten erhalten als beim offenen. Ferner wer-

den beim geschlossenen Verfahren die höheren Polymerisationsgrade dann erhalten, wenn der Eigendruck des entstehenden CO_2 bei entsprechenden NCA-Einwaagen möglichst groß wird.

Ferner kann gesagt werden, daß Dioxan als Polymerisationsmedium dem von NOGUCHI et al. (6) angegebenen Toluol, in denen sich die NCA's nicht lösten, überlegen ist; die höheren $[\eta]$ -Werte haben bei beiden Verfahrensvarianten die Polymerisate, die aus NCA-Dioxan-Lösungen erhalten werden.

Untereinander ohne weiteres nicht verglichen werden können die Copolymerisate. Hier wird die Viskosität nicht nur vom Polymerisationsgrad, sondern dazu vom Einbauverhältnis an Cbo-L-lysin (voluminöse Seitengruppe !) bestimmt. Wenn auch neben den absoluten die relativen NCA-Konzentrationen der Polymerisationslösungen, ferner die Möglichkeit, daß trotz aller Vorsicht Verunreinigungen wie z.B. Feuchtigkeit in die Reaktionsgefäße eingedrungen sein können, berücksichtigt werden müssen, sind die aufgezeigten Tendenzen doch klar erkennbar.

3.1.1.3. Konformations- und Assoziationsuntersuchungen

Stereoreguläres Polyalanin ist nicht nur recht schwer löslich, es hat auch eine außerordentlich stabile geordnete Konformation. Dies folgt recht eindeutig aus Viskositätsuntersuchungen von Poly-L- und Poly-D-alanin in Dichloressigsäure / 1,2-Dichloräthan-Mischungen. Während z.B. bei Poly- γ -benzyl-L-glutamat (22) und Poly-L-Methionin (27) in derartigen Lösungen ein stufenförmiger Verlauf von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ als Funktion des Molenbruchs der Säure beobachtet und damit eine kooperative Konformationsumwandlung angezeigt wird, zeigt die entsprechende Funktion bei Polyalanin einen monotonen Verlauf:

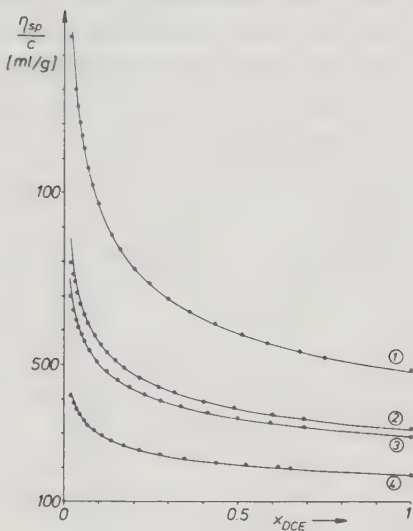


Abb. 3 Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von Polyalanin-DCE/DCA-Lösungen vom Volumenbruch der Dichlor-essigsäure. 1 PLA-6, 2 PLA-6/PDA (50:50), 3 PLA-5, 4 PDA. $T = 20^{\circ}\text{C}$, $c = 0.25 \text{ mg/ml}$

Dies bestätigten wiederum die ORD-Messungen von FASMAN (28), der für das System PLA/DCE-Chloroform einen nahezu konstanten Parameter b_0 der MOFFITT-YANG-Beziehung für die molare Drehung fand.

Die Auswertung der Kurven ergab, daß sie im DCE-Konzentrationsintervall 6 - 100 Vol.-% dieser Funktion genügen:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = C \cdot x_{DCE}^{-A}$$

bzw.

$$\log \left(\frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) = \log \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = -A \log x_{DCE} + \log C$$

wo die Konstante C die reduzierte Viskosität in reiner Dichloressigsäure ($x_{\text{DCE}} = 1$) ist. Die gefundene Beziehung beschreibt ein Gleichgewicht, dessen Lage bei konstanten Parametern Temperatur und Polymerkonzentration allein vom Volumenbruch (bzw. Molenbruch) der Dichloressigsäure abhängt. Aus Abb. 4 erhellt der lineare Charakter der logarithmierten Beziehung:

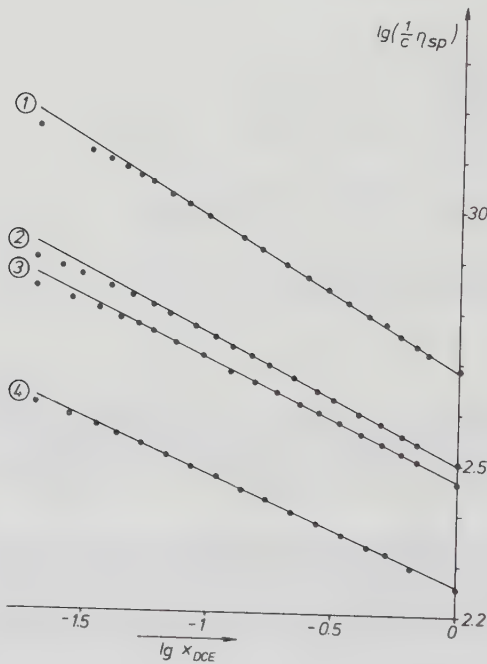


Abb. 4 Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von Polyalanin / DCE-DCÄ-Lösungen vom Volumenbruch der Dichloressigsäure in doppelt logarithmischer Auftragung.
1 PLA-6, 2 PLA-6/PDA (50:50), 3 PLA-5, 4 PDA.
 $T = 20^{\circ}\text{C}$, $c = 0.25 \text{ mg/ml}$

Auch wenn dieser Kurvenverlauf zumindest nicht auf eine kooperative Konformationsumwandlung schließen läßt, so ist doch die ziemlich

ausgeprägte Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Lösungsmittelzusammensetzung bemerkenswert. Außerdem fällt auf, daß der Koeffizient A auch von der Molmasse (bzw. Grenzviskositätszahl) (s. Abb. 5, 6) abhängt.

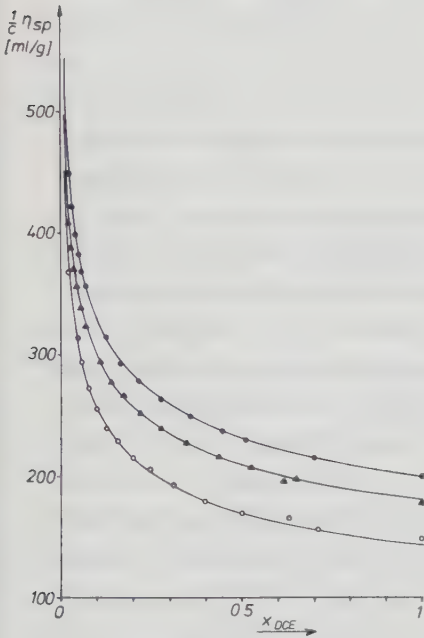


Abb. 5 Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von PDA/DCE-DCÄ-Lösungen vom Volumenbruch der Dichloressigsäure.
 $c = 0.25 \text{ mg/ml}$.
 1 $T = 10^\circ\text{C}$; 2 $T = 20^\circ\text{C}$;
 3 $T = 30^\circ\text{C}$

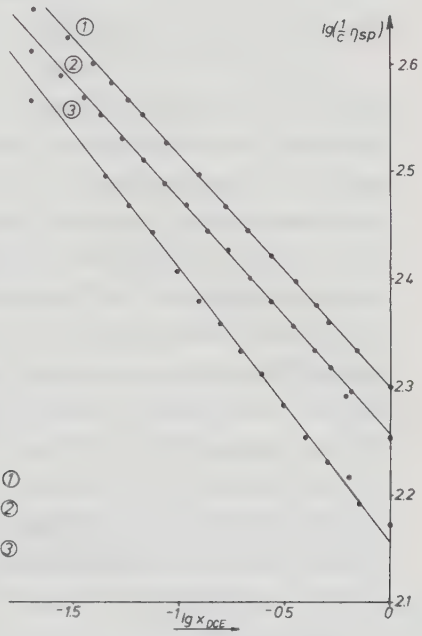


Abb. 6 Dgl. in doppelt logarithmischer Auftragung

Aus den Logarithmen der in Abb. 4 und 6 dargestellten Meßwerte wurden die Werte der Parameter A aus der o. a. Gleichgewichtsbeziehung errechnet:

Gelöstes Polymerisat	A		
	T = 10°C	T = 20°C	T = 30°C
PLA-6		0.30	
PLA-6/PDA (50 : 50)		0.26	
PDA	0.25	0.22	0.21
PLA-5		0.25	

Tab. 3 Werte des Koeffizienten A für verschiedene Polyalaninlösungen in DCE/DCA; c = 0.25 mg/ml.

Unterstellt man, daß die Abnahme der reduzierten Viskosität mit zunehmendem DCE-Volumenbruch Folge einer Konformationsumwandlung der α -helikalen Makromoleküle ist, so könnte es sich nur um eine nichtkooperative, sich über das gesamte Intervall der DCE-Konzentration erstreckende Gleichgewichtsreaktion handeln. Die Wechselwirkungen der DCE-Moleküle mit den CO-NH-Gruppen des Polypeptidkettengerüsts sollte mit zunehmender Konzentration an DCE zu einer Verschiebung dieses Gleichgewichts auf die Seite des Knäuels und damit zum Abbau der Helix führen. Dies widerspricht aber der theoretisch geforderten (29,30) und experimentell auch vielfach gesicherten Kooperativität der Konformationsumwandlung analog einer verschmierten Phasenumwandlung 1. Ordnung. Insbesondere sollten Homopolymere großer Kettenlänge - wie die hier untersuchten Polypeptide - in organischen Lösungsmitteln sehr steile Übergangsprofile aufweisen.

ARNOTT (31) und VOLČEK (32) nehmen nun aufgrund von IR- und Röntgenstrukturuntersuchungen an, daß in DCE-haltigen Lösungen (untersuchtes x_{DCE} -Intervall: 33 - 100 Vol.-%) von PLA Bereiche regulärer und "gestörter" α -Helices vorliegen. In den gestörten Helices sollen die intrachainaren Wasserstoffbrücken mit 2.90 Å gegenüber 2.83 Å etwas länger als in den regulären Helices sein. Außerdem soll die C-O-Gruppe nicht parallel zur Helixachse angeordnet sein ($\neq 0 - 2^\circ$), sondern mit ihr einen Winkel von 12° einschließen. Auf diese Weise sollen unter Aufrechterhaltung einer

- wenn auch gestörten - α -helikalen Struktur Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den Peptidgruppen möglich sein. Diese Vorstellungen scheinen zwar nicht unvernünftig zu sein, jedoch muß man sich dann fragen, weshalb Dichloressigsäure bei Poly- γ -benzyl-L-glutamat oder Poly-N ϵ -cbo-L-lysin mit ihren sehr viel sperrigeren Seitengruppen einen Helix-Knäuel-Übergang bewirkt und bei Poly-L-alanin nicht. Wenn die DCE-Moleküle so nahe an die CO-NH-Gruppen herankommen, daß es zu einem Aufbiegen der Wasserstoffbrücken kommt, so ist es nicht ohne weiteres verständlich, warum nicht - wie bei den anderen Poly- α -amino-säuren - unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonamidgruppen und DCE eine Konformationsumwandlung stattfindet. Wahrscheinlich ist deshalb, daß die zweifellos starken lyophoben Wechselwirkungen in den DCE-Lösungen - ohne die die außerordentliche Stabilität der geordneten Konformation in diesem Lösungsmittel nicht verständlich wäre (s.a. Kontraktionsmessungen an Fasern) - an der Assoziation der Polymermoleküle maßgeblich beteiligt sind. Während die Annahme von gestörten Helices allein die immerhin beachtlichen Änderungen von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ wohl kaum zu erklären vermag, ist dies durch das Auftreten von Assoziation recht gut möglich. Dies ist nicht nur bei Poly- γ -benzyl-glutamat (33) beobachtet worden, wobei Mesophasen auftraten, sondern auch bei Poly-L-leucin, also einer Polyamino-säure mit apolaren Seitengruppen. Dies war u. a. die Ursache, weshalb WOODWARD und SCHRAMM (21) viel zu hohe Molekulargewichte (einige Millionen) gefunden haben (34).

Auch KATAKAI et al. (35) folgern auch dem Vergleich der Grenzviskositätszahlen von Lösungen des PLA verschiedener Molmasse in DCE und TFE, daß dieses Polymere in DCE weitestgehend in α -helikaler Konformation vorliegt. Danach ergeben sich für $[\eta]$ ab einer gewissen Molmasse für das System PLA/DCE abnorm hohe Werte. Die Autoren schließen daraus, daß mit steigender Kettenlänge die Helixstabilität oder/und die Wahrscheinlichkeit der Assoziation

zunahme. Analoge Schlüsse können aus den unterschiedlichen Werten des in der o.a. Gleichung auftretenden Koeffizienten A gezogen werden (s. Tab. 3).

Für die Beständigkeit der geordneten Konformation sprechen auch die aus der geringen, mit der Kettenlänge abnehmenden Löslichkeit folgenden schwachen Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Diese sollten bei einer Helix-Knäuel-Umwandlung zunehmen und eine Solvation bewirken. Außerdem sollte auch aus entropischen Gründen - Zunahme der Konformationsentropie der Ketten - die Löslichkeit in reiner DCE deutlich höher sein, als beobachtet wird. Bei stabiler Helix dagegen müssen die offenbar starken Polymer-Polymer-Wechselwirkungen, durch lyophobe Effekte anscheinend begünstigt, mit zunehmender Kettenlänge nicht nur zu abnehmender Löslichkeit, sondern auch zu wachsender Assoziation führen. Die erste Folgerung wird durch die unterschiedlichen Löslichkeiten belegt - das hochmolekulare PLA-6 löst sich bei Raumtemperatur und 10-stündigem Rühren nur zu ca. 1.5 Gew.-% in DCE gegenüber PLA-3 zu ca. 5 Gew.-% -, die zweite durch den Vergleich der Koeffizienten A.

Im Sinne zunehmender Assoziation mit abnehmender DCE-Konzentration mag auch die Abweichung der Werte $\log \frac{n_{sp}}{c}$ für $\log x_{DCE} \approx 1.2 \pm x_{DCE} \lesssim 0.06$ von der Linearität zu verstehen sein; unterhalb dieser Konzentration könnte eine Entmischung einsetzen, die wegen der sehr geringen Polymerkonzentration (0.25 mg/ml) allerdings nicht mit einer auffälligen Trübung verbunden ist.

GIANCOTTI et al. (36) berichteten über Assoziationserscheinungen von Poly-L-glutaminsäure in Pyridin/Wasser. Er erhielt bis zum durch verschiedene Meßmethoden bestätigten medium-induzierten Helix-Knäuel-Übergang eine viskosimetrische Kurve, die denen in Abb. 5 dargestellten sehr nahe kommt. Aus dem Vergleich optischer und viskosimetrischer Messungen schloß er auf laterale Assoziate unter Einschluß von Lösungsmittelmolekülen.

Ohne Spezifizierung ihrer Vorstellungen über die Natur der Assoziate folgern auch TAKAHASHI (37) und VOLČEK (32) aus IR-, NMR- und ORD-Daten, daß sterisch einheitliches Polyalanin in DCE/Chloroform und sogar in TFE/Chloroform Assoziate bildet. In älteren Arbeiten, z.B. (38, 39) wurde die End-zu-End-Assoziation von Polyphenylalanin diskutiert und die Möglichkeit von β -artigen Verknüpfungen erwogen.

Im Zusammenhang damit sind die Befunde HOPFINGERS (40) von Interesse. Dieser Autor berechnete für das Konformationsenergie-Diagramm des Systems PLA/Essigsäure (in praxi ist PLA in Essigsäure allerdings unlöslich) relative Minima für eine gegenüber der α -Helix aufgeweitete 3_1 -Helix und die β -Struktur. Sollten diese Modellrechnungen zutreffen, muß - besonders bei Vorliegen der β -Struktur - mit der Möglichkeit räumlicher Vernetzungen durch interchenare Wasserstoffbrücken gerechnet werden.

3.1.1.4. Viskosimetrische Untersuchungen an PLA/PDA-Gemischen

Aufgrund der eigenen Messungen und der in der Literatur vorhandenen Hinweise auf die Assoziation des sterisch einheitlichen Polyalanin in Lösung, ergab sich die Frage, ob PDA und PLA in Lösung Stereokomplexe bilden. Diesen speziellen Fall von Assoziation haben FOX et al. (40) bei Mischungen von iso (it)- und syndiotaktischem (st) Polymethylmethacrylat (PMMA) in Lösung beobachtet. Da YOSHIDA et al. (41) über die Bildung von Stereokomplexen bei Poly- γ -methyl-L- und D-glutamat in DCE/Chloroform berichtet hat, sollte nachgeprüft werden, ob derartige Stereoassoziate auch bei Polyalanin auftreten.

BORCHARD, REHAGE et al. (42,43) sowie LIQUORI et al. (44,45) haben die Bildung von Stereokomplexen bei Mischungen aus it- und st-PMMA u. a. viskosimetrisch nachgewiesen. Sie fanden relative Maxima der reduzierten Viskositäten toluolischer Lösungen bzw. relative Maxima der Grenzviskositätszahlen von Lösungen in Dimethylformamid für einen Massenbruch der syndiotaktischen Komponente von $\frac{2}{3}$.

Um zu überprüfen, ob die Bildung solcher Stereoassoziate auch bei Polyalanin möglich ist, wurden zunächst die Grenzviskositätszahlen $[\eta]$ für PLA-6/PDA-Gemische verschiedenen Massenbruchs y_L der L-Komponente in reiner Dichloressigsäure ermittelt (s. Abb. 7).

Analoge Messungen wurden an DCE/DCÄ-Lösungen mit einem DCE-Volumenbruch $x_{DCE} = 0.121$ vorgenommen. Eine relativ niedrige DCE-Konzentration wurde gewählt, um auszuschließen, daß die Bildung von Stereokomplexen - entgegen den Erörterungen des vorigen Kapitels - durch eine eventuell in reiner DCE ungeordnete Struktur der Makromoleküle behindert würde. Bei $x_{DCE} = 0.121$ aber kann man auch dann mit einem hohen Anteil an α -helikaler Struktur rechnen, wenn man den Kurven der Abb. 3 eine Konformationsumwandlung zugrunde legen würde.

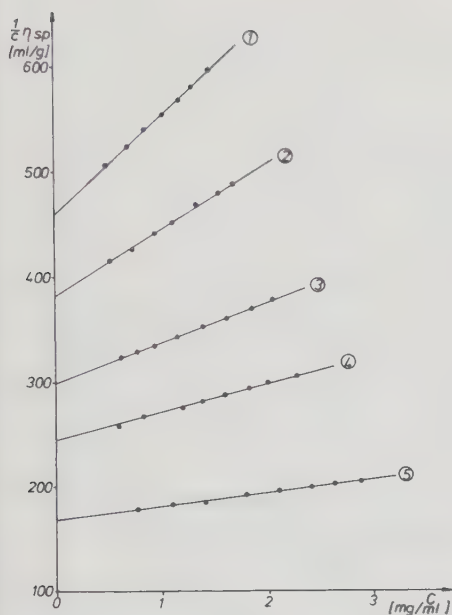


Abb. 7

Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskositäten von PLA-6/PDA-DCE-Lösungen. Massenbruch der L-Komponente $y_L = 1$ (1), 0.71 (2), 0.5 (3), 0.27 (4) und 0.0 (5). $T = 20^\circ\text{C}$

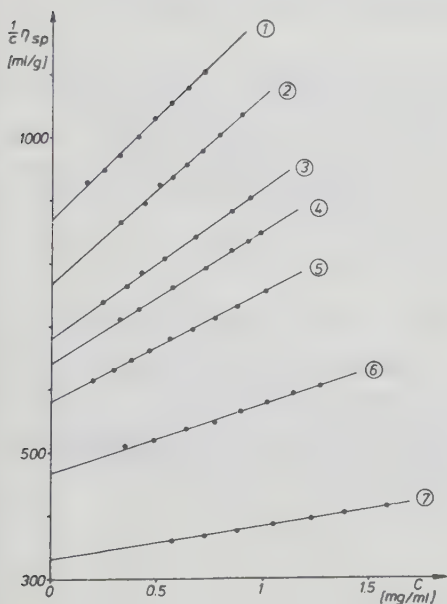


Abb. 8

Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskositäten von PLA-6/PDA-DCE/DCÄ-Lösungen. Massenbruch der L-Komponente $y_L = 1$ (1), 0.75 (2), 0.60 (3), 0.50 (4), 0.45 (5), 0.25 (6) und 0 (7). Volumenbruch $x_{\text{DCE}} = 0.121$; $T = 20^\circ\text{C}$

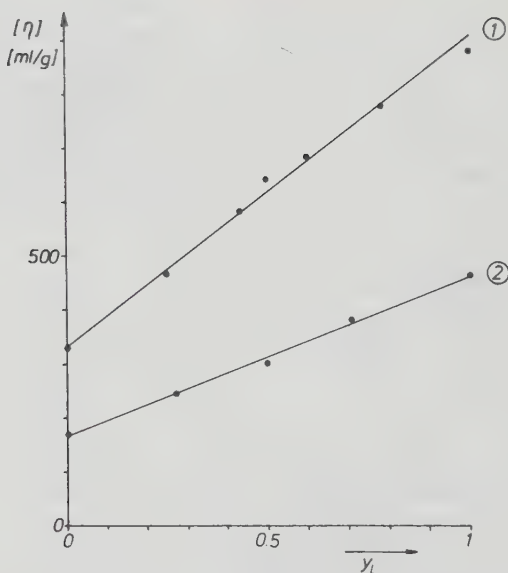


Abb. 9 Die Grenzviskositätszahlen von PLA-6/PDA-Lösungen in DCE (1) und DCE/DCÄ ($x_{DCE} = 0.121$) (2) in Abhängigkeit vom Massenbruch y_L der L-Komponente.

Zu Abb. 9 muß zunächst gesagt werden, daß eine strenge Linearität für $[\eta] = f(y_L)$ im allgemeinen nicht erwartet werden kann, d.h. die $[\eta]$ sind nicht entsprechend den mittleren Molmassen linear interpolierbar. Das wäre nur dann der Fall, wenn für die Koeffizienten der modifizierten STAUDINGER-Gleichung

$$[\eta] = K, M^a$$

gälte $a = 1$ oder $M_1 = M_2$, wo M_1 und M_2 die mittleren Molmassen der beiden Polymerkomponenten PLA-6 und PDA sind. Die Identität von K und a für beide Komponenten wurde vorausgesetzt. - Allerdings beträgt die Abweichung von der Linearität nur wenige Prozent, wenn - wie im vorliegenden Fall vermutet - $M_1/M_2 = 2.2$ und $a = 2$ zutrifft.

Die aus diesen Messungen (s. Abb. 7 und 8) erhaltenen viskosimetrischen Kennwerte sind in Tab. 4 zusammengefaßt:

x_{DCE}	y_L	$[\eta]$ ml/g	k_H	$\frac{k_H \cdot [\eta]^2}{10^4 \text{ ml}^2/\text{g}^2}$
1	1	460	0.45	9.5
1	0.71	380	0.44	6.5
1	0.5	300	0.43	3.9
1	0.27	245	0.45	2.7
1 $\frac{1}{8}$	0	170	0.45	1.3
0.121	1	870	0.48	33
0.121	0.75	770	0.51	30
0.121	0.60	680	0.52	24
0.121	0.50	640	0.52	21
0.121	0.45	580	0.51	17
0.121	0.25	465	0.50	11
0.121	0	330	0.49	5.4

Tab. 4 Viskosimetrische Kennwerte von PLA-6/PDA-Lösungen in DCE/DCA. x_{DCE} = Volumenbruch der DCE, y_L Massenbruch der L-Komponente.

Die berechneten Werte (Tab. 4) sind im Zusammenhang mit der in den vorigen Kapiteln erörterten Assoziation der Polyalanin-Ketten auch ohne Berücksichtigung eines Enantiomorphie-Effekts aufschlußreich. Die $[\eta]$ -Werte steigen in der auf ca. $\frac{1}{8}$ verdünnten DCE auf etwa das Doppelte der Werte der Lösungen in reiner DCE. Die HUGGINS-Konstanten ergeben nun einen mittleren Wert von 0.5 ± 0.01 gegenüber 0.45 für $x_{DCE} = 1$. Nach den von ELIAS und Koautoren (s.S.15) entwickelten Vorstellungen sollte das Auftreten von Assoziaten wahrscheinlicher geworden sein. Ebenso kann vermutet werden, daß die dem 2. Virialkoeffizienten analogen Produkte $k_H \cdot [\eta]^2$ wegen des in ihm enthaltenen Assoziationsterm stark angestiegen sind.

Um eine Aussage über das eventuelle Auftreten von Stereokomplexen machen zu können, wurden in Abb. 9 die erhaltenen $[\eta]$ -Werte gegen den Massenbruch des PLA aufgetragen.

Die Frage, ob PLA und PDA aufgrund ihrer Enantiomorphie Stereokomplexe bilden, muß nach den in Abb. 9 dargestellten Meßergebnissen verneint werden. Ein deutliches relatives Maximum, wie es eine Erhöhung der scheinbaren Molmasse mit sich bringen würde und wie es im Falle der PMMA-Stereokomplexe auch gefunden wurde, liegt weder für die reine DCE-Lösung noch für das DCE/DCÄ-Gemisch vor. Die berechneten $[\eta]$ -Werte streuen im Rahmen der Fehlergrenzen.

Um auch den Bereich zu erfassen, in dem die Bedingungen für eine Assoziation schlechthin offenbar sehr günstig sind, wurden weitere Messungen bei noch niedrigeren DCE-Volumenbrüchen durchgeführt. Dazu wurden die reduzierten Viskositäten von Lösungen gemessen,

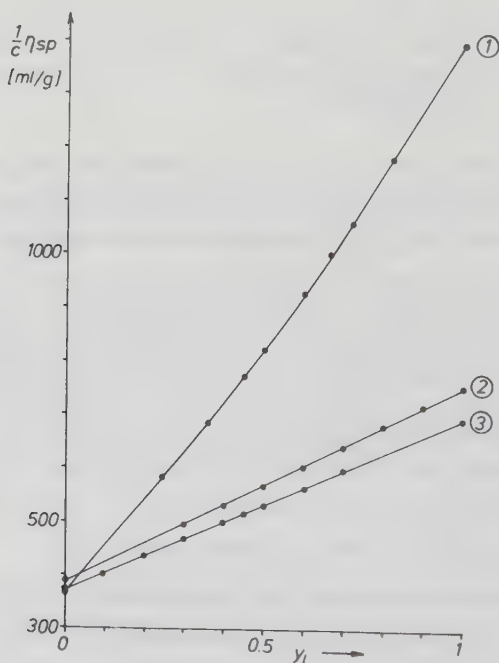


Abb. 10 Reduzierte Viskositäten als Funktion des Massenbruchs von PLA-6. (1) $x_{DCE} = 0.121$, $c = 1.25$ mg/ml; (2) 0.02, 0.25 mg/ml; (3) 0.04, 0.5 mg/ml. $T = 20^\circ C$

deren relativer Gehalt an L-Komponente sukzessiv verändert, deren Polymer- und DCE-Konzentration jedoch konstant gehalten wurden (s. Abb. 10). Die Polymerkonzentrationen liegen jeweils in der Nähe der Löslichkeitsgrenzen.

Die Interpretation der in Abb. 9 dargestellten Meßergebnisse wird durch Abb. 10 bestätigt; ein relatives Maximum der $\frac{\eta_{sp}}{c}$ - Werte, das das Auftreten von Stereokomplexen anzeigen würde, existiert nicht.

Ein weiteres Kriterium für die Nichtexistenz von Stereokomplexen wurden schon unter 3.1.1.2. mit den dort berechneten Gleichgewichtskoeffizienten A gewonnen. Es wäre zu erwarten, daß sie aufgrund von Strukturparametern gegenüber den Assoziaten derselben Komponente bevorzugt gebildet würden. Mithin müßten sie gegenüber DCE als dissoziierendem Medium stabiler sein. Aus Tab. 3 geht allerdings hervor, daß der Koeffizient A, der ja nach den entwickelten Vorstellungen eine Assoziationskonstante ist oder zumindest einen entsprechenden Term enthält, für die Assoziat aus gleichen Teilen PLA und PDA das arithmetische Mittel aus den A-Werten für die Komponenten ist.

Ein entsprechendes Ergebnis wurde bei temperaturabhängigen Messungen der reduzierten Viskosität erhalten (s. Abb. 11). Im Temperaturintervall 8 - 42°C verläuft die $\frac{\eta_{sp}}{c} / T$ -Kurve linear. Bei der Gegenwart von Stereo-Assoziaten sollte sich deren höhere thermische Stabilität dadurch ausdrücken, daß die Gerade der PLA/PDA-Lösung eine geringere Neigung hat als das arithmetische Mittel der Geraden für die Komponenten.

Aus den Ergebnissen der Messungen kann man also nicht auf die Existenz von Stereokomplexen des Polyalanins in DCE/DCÄ-Lösungen schließen. Für das Ausbleiben des Effekts kann folgendes erwogen werden.

Die sterischen Verhältnisse beim System st-it-PMMA in Toluol bzw. DMF unterscheiden sich grundlegend von denen des Systems PLA/PDA.

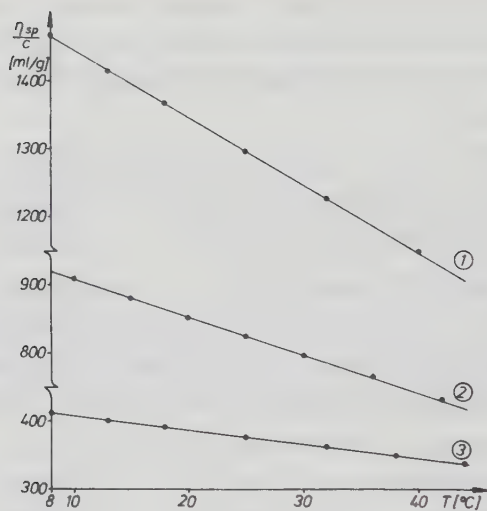


Abb. 11 Die reduzierten Viskositäten von Lösungen des PLA-6 (1), PLA-6/PDA (50/50) (2) und PDA (3) in DCE/DCÄ in Abhängigkeit von der Temperatur. $x_{DCE} = 0.1$, $c = 1.25$ mg/ml.

Nach dem von LIQUORI (44) vorgeschlagenen Modell "füllen" st-Helices die "Mulden" der Ebenen parallel angeordneter it-Helices aus. Es handelt sich dabei aber um Helices unterschiedlichen Typs, deren Abmessungen ein räumliches "Durchdringen" und damit interchenare Wechselwirkungen ermöglichen. Hingegen unterscheiden sich die α -Helices von PLA und PDA nur durch ihre Spiegelbildlichkeit; ihre Zugänglichkeit "nach innen" ist durch die kompakte Form der wasserstoffbrücken-stabilisierten α -Helix erschwert. Zudem weist die Polyalanin-Helix wegen der relativ kleinen Methyl-Seitenketten auch keine sehr profilierte Oberfläche auf. Aus den genannten Gründen ist deshalb die Existenz von Stereo-Komplexen bei α -helikalen Polyaminosäuren generell nicht ohne weiteres einzusehen, obwohl die Messungen YOSHIDAS zu anderen Befunden zu führen scheinen. Möglicherweise ist dies dort auf die einmal längeren Seitenketten von Poly- γ -methyl-glutamat und andererseits auf deren polaren Charakter zurückzuführen.

3.1.2. Messung der optischen Rotation

Zur optischen Aktivität eines helikalen Polypeptids tragen die asymmetrische Substitution des α -C-Atoms und die Chiralität der Konformation bei. Beim Übergang zur ungeordneten Sekundärstruktur entfällt der zweite Beitrag; die Kurve des Drehwinkels α bzw. der spezifischen Drehung $[\alpha]_{\lambda}^T$ zeigt im Übergangsbereich einen scharfen Knick, wenn der Übergang kooperativ erfolgt. Zwischen $[\alpha]_{\lambda}^T$ und α besteht der Zusammenhang

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c} ,$$

wo l = Streckenlänge in dm, c = Konzentration in g/ml. Mit abnehmen der Wellenlänge λ werden im allgemeinen größere Drehungen gemessen (ORD).

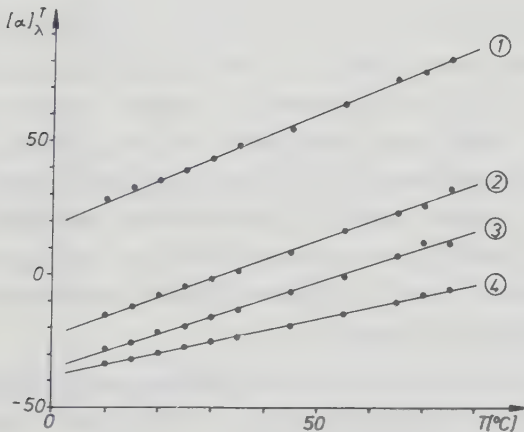


Abb.12 Die spezifische Drehung einer PDA/DCE-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur. $c = 12.5 \text{ mg/ml}$; $\lambda = 365.5 \text{ nm}$ (1), 404 nm (2), 435.8 nm (3), 546 nm (4)

Wegen der geringen möglichen Konzentrationen und der ungünstigen UV-Durchlässigkeit der DCE/DCÄ-Lösungen (ca. 1 %) mußten die Messungen auf eine PDA/DCE-Lösung beschränkt werden.

Im Temperaturintervall 10 - 75°C wurde kein Konformationsübergang kooperativer Art beobachtet (Abb. 12). Nach der Diskussion der viskosimetrischen Meßergebnisse kann man daraus schließen, daß die geordnete Konformation von sterisch einheitlichem Polyalanin in reiner DCE auch bei Temperaturen bis zu 75°C stabil ist.

3.1.3. Untersuchungen mittels Ultrazentrifugation

Beim Versuch, die Molmassen der dargestellten Polymerisate mit der analytischen Ultrazentrifuge in einer KelF-Doppelsektorzelle (Schlierenoptik) zu ermitteln, ergab sich, daß dies zumindest im verwendeten DCE/DCÄ-Gemisch (21.2 Vol.-% DCE) nicht möglich ist.

Die Drehzahl wurde stufenweise unter ständiger visueller Kontrolle des Schlierenbildes erhöht, wobei mit 5 000 U/min begonnen wurde. Dabei konnte keine Sedimentation beobachtet werden. Danach wurde 28 Stunden mit 12 000 U/min zentrifugiert. Hier konnte zwar ein Konzentrationsgradient am Boden festgestellt werden, jedoch blieb auch ein Gradient am Meniskus bestehen. Daraufhin wurde die Drehzahl auf 24 000 U/min erhöht. Nach weiteren 13 Stunden ergab sich immer noch der erwähnte, in Abb.13 erkennbare Zustand mit einem Konzentrationsgradienten am Meniskus.

Möglicherweise ist dies auf eine Gradientenbildung im Lösungsmittel und auf die zu hohe Dichte der DCE ($\rho_{20} = 1.552 \text{ g/ml}$) zurückzuführen. Da dies aber nicht ohne weiteres zu klären war und deshalb die Auswertung der Messung zu sehr unsicheren Ergebnissen führen dürfte, wurde hierauf verzichtet.

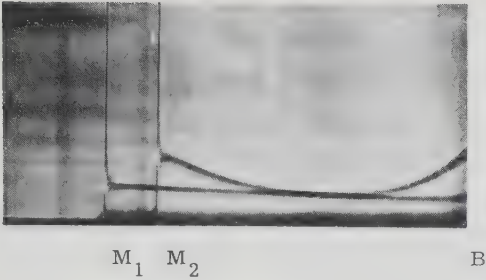


Abb. 13 Gleichgewichtslauf von PLA in DCE/DCÄ
(21.2 Vol. -% DCE) bei 21.5°C nach 28 h
bei 12 000 U/min und 13 h bei 24 000 h;
 $c = 10.69 \text{ mg/ml}$.
 M_1 = Meniskus des Lösungsmittels, M_2 =
Meniskus der Lösung, B = Zellenboden

Auch eine Molmassenbestimmung nach der Sedimentationsgeschwindigkeits-Methode war nicht möglich, weil sich selbst nach zwei Stunden bei 60 000 U/min kein Konzentrationspeak ausbildete.

3.2. Fasern und Folien

3.2.1. Herstellung

Allgemein gelten für die Möglichkeit, Fäden aus Polymeren herzustellen, folgende Voraussetzungen für das Polymere (46) :

Linearität des Makromoleküls,
hinreichender Polymerisationsgrad (≥ 100),
Löslichkeit oder Schmelzbarkeit.

An Poly- α -aminosäuren als Spinngut werden folgende spezielle Anforderungen gestellt (47-49, 6) :

sterische Einheitlichkeit der Monomeren;

sie müssen α -Helix-Bildner, also ohne Verzweigung oder Heteroatom am β -C-Atom sein (allerdings können derartige Aminosäuren bis zu wenigstens 10 Mol-% in Copolymeren eingesetzt werden (8));

die Seitenketten sollten nicht sehr groß sein (für Copolymere gilt diese Bedingung nicht streng).

Bei der Folienbildung sind diese Bedingungen nicht so eng begrenzt.

Da Poly- α -aminosäuren ohne Zersetzung nicht schmelzbar sind, werden sie im Naßspinnverfahren verarbeitet, das sich in fünf Abschnitte unterteilen läßt:

1. Fadenbildung durch Austritt aus der Spinnndüse,
2. Koagulation und Vororientierung im Fällbad,
3. Verstreckung (Reckung), dadurch Orientierung und u. U. Konformations-Umwandlung,
4. Entzug von Lösungsmittelresten im Waschbad,
5. trockene thermische Nachbehandlung.

Durch Wahl der bei diesen Vorgängen herrschenden Bedingungen, z. B. Art und Temperatur der Bäder sowie das Verstreckverhältnis, kann

man die textilen Eigenschaften der fertigen Faser beeinflussen. Hierbei spielt nicht nur der Orientierungsgrad, sondern auch die Konformation der Makromoleküle eine bestimmende Rolle. Es ist bekannt (50, 51, 47), daß Proteine und synthetische Polypeptide durch Behandlung mit Lösungsmitteln, erhöhter Temperatur und/oder mechanische Beanspruchung ihre Konformation ändern können. So wird der mechanisch induzierte α - β -Übergang bei manchen Aminosäuren, z.B. Alanin, und die Stabilität der β -Konformation durch die räumlich kleinen Methyl-Seitengruppen begünstigt. Entsprechend behandelte PLA-Fasern sollten deshalb wegen der chemischen und strukturellen Verwandtschaft seidenähnlich sein.

Von den dargestellten Polymerisaten wurden versponnen:

PLA-2, PLA-4, PLA-5, PLA-6/PDA (50:50), Copol 98/2, Copol 95/5.

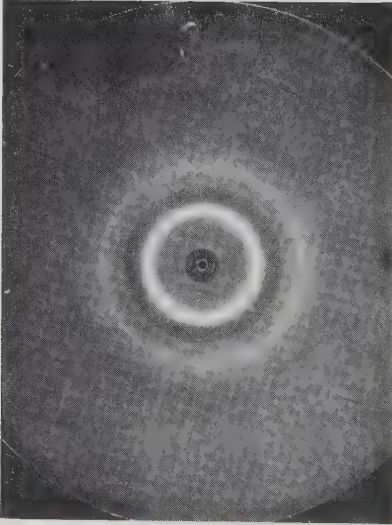
Folien wurden aus sämtlichen Polymerisaten außer PLA-1 hergestellt.

3.2.2. Untersuchungen an Fasern und Folien

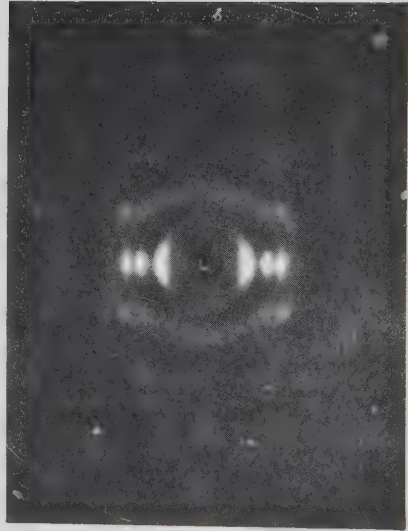
3.2.2.1. Röntgenbeugung

Um Informationen über die Sekundärstruktur der zu Fasern und Folien verarbeiteten Polymerisate zu erhalten, wurden Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. Abb.14 gibt die für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Fasern und Folien typischen Röntgen-Diagramme wieder.

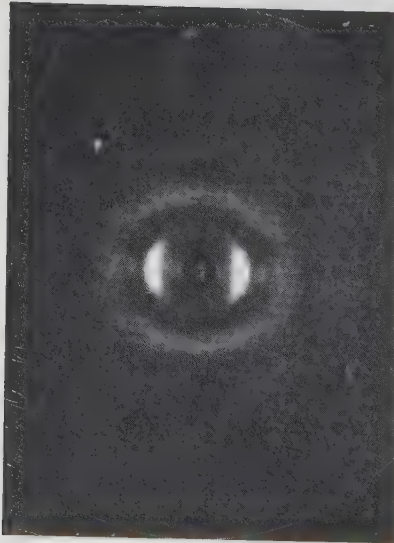
Die Auswertung der Diagramme ergab die in Tab. 5 zusammengestellten Werte.



a



b



c

Abb. 14

Röntgenbeugungsdiagramme einer ungestreckten PLA-Folie (a), einer um 100 % gestreckten PLA-Faser (b), einer um 60 % gestreckten PLA-Faser (c)

Probe	Ordnungszahl n		Netzebenenabstand		relative Intensität
	äqua- torial	meri- dional	d berechnet	[Δ] Literatur	
Folie	1		7.5	7.40 α	stark
	2		5.3	5.41 α	schwach
	3		4.3	4.28 α	weniger stark
	4		3.7	3.70 α	sehr schwach
Faser	1		7.6	7.40 α	sehr stark
	2		5.5	5.35 β	sehr stark
	3		4.4	4.38 β	sehr stark
	4		2.6	2.40 β	schwach
		1	7.0	6.89 β	sehr schwach
		2	5.2	5.41 α	stark
		3	3.5	3.45 β	sehr schwach

Tab.5 Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme.
Die Ordnungszahlen n bezeichnen die Reflexe in der Zählweise von innen nach außen. Die in der Literatur angegebenen d-Werte weichen geringfügig voneinander ab.

Die von der Folie erhaltenen konzentrischen Reflexe sind erwartungsgemäß und aufgrund der Herstellungsbedingungen einer unorientierten Probe zuzuordnen. Ein Vergleich der berechneten d-Werte mit Literaturangaben (52-55) lehrt, daß ein ausgeprägter Anteil an α -helikaler Struktur vorliegt; eventuell vorhandene β -Reflexe unterscheiden sich nicht erkennbar vom Untergrund.

Etwas schwieriger ist die Deutung der Reflexe in Abb.14 , b und c. Während die äquatorialen (n = 2 - 4) und meridionalen (n = 1, 3) Siebels recht gut mit den Literaturwerten für die β -Faltblattstruktur des Polyalanins übereinstimmen, können der äquatoriale (n = 1) und meridionale (n = 2) Reflex im Rahmen der gegebenen Meßgenauigkeit den ersten beiden α -Netzebenenabständen zugeordnet werden. Die Vermutung, daß auch in der Faser ein erheblicher Anteil der kristallinen Bereiche aus α -Helices besteht, wird ge-

stützt durch die Beobachtung, daß die weniger verstreckte Faser (c) weniger intensive β -Reflexe zeigt. Hingegen sind die relativen Intensitäten der beiden der α -Struktur zugeordneten Reflexe größer als die von der um 100 % verstreckten Faser erhaltenen. Nach dem oben erörterten α - β -Übergang während des Spinnvorgangs scheint diese Annahme berechtigt zu sein.

3.3.2.2. Mechanische Untersuchungen

Zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens der hergestellten Fasern und Folien wurden Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Für die Auswertung solcher Messungen ist der Querschnitt der Proben von entscheidender Bedeutung. Seine hinreichend genaue Bestimmung unter dem Mikroskop war schon insofern unmöglich, als beim Naßspinnverfahren im allgemeinen ein unregelmäßiger und uneinheitlicher Faserquerschnitt ("Hundeknochen"-Form) erhalten wird, siehe z.B. (7). Als Ursachen für diese Erscheinung werden neben räumlich uneinheitlichen Diffusionsvorgängen während des Spinnprozesses vor allem eine zusätzliche Orientierung der Faser hinsichtlich der a-Achse der Einheitszelle (Richtung der interchenaren Wasserstoffbrücken in der β -Struktur) während der Trocknung und thermischen Nachbehandlung ("hot rolling") (56) angesehen.

Als Faser-Querschnitt wurde eine Ellipse angenommen mit den Achsenlängen der minimalen und maximalen Faserdurchmesser. Eine solche Rechnung hat natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit. Die im folgenden mitgeteilten und mit Seide (*Bombyx mori*) verglichenen Werte haben deshalb mehr orientierenden Charakter.

	PLA-Faser	Seide (6,46)
Durchmesser	4 - 10 μm	12 - 26 μm
Titer	2.3 den	1.4 - 6.3 den
Reißfestigkeit	$\sim 3.5 \text{ g/den}$	4 g/den
Bruchdehnung	10 %	20.5 %
Dichte	$\sim 1.3 \text{ g/cm}^3$	1.37 g/cm^3
Elastizitätsmodul nach YOUNG	$\sim 120 \text{ g/den}$	90 g/den

Tab. 6 Vergleich der mechanischen Eigenschaften einer PLA-2-Faser mit Seide (*Bombyx mori*). Die Werte beziehen sich auf den lufttrockenen Zustand bei 20°C . Die Faserdurchmesser wurden mikroskopisch ermittelt, Meßfehler $> \pm 1 \mu\text{m}$.

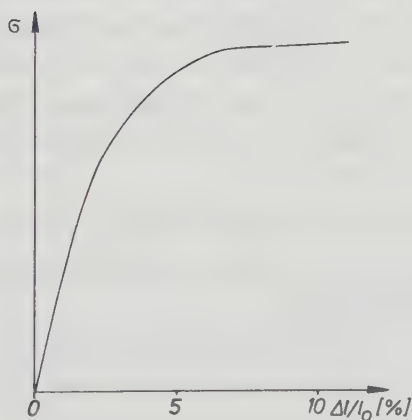


Abb.15 Zug-Dehnungs-Diagramm einer PLA-2-Faser. Verstreckgeschwindigkeit 1.07 cm/min.

Die Copolymeren-Fasern hatten ganz ähnliche Eigenschaften wie die in Tab. 6 für die PLA-Fasern mitgeteilten. Auf ihre Wiedergabe wird aus dem angegebenen Grund verzichtet. Die verhältnismäßig genau meßbaren Bruchdehnungen lagen mit durchschnittlich 15 % (Copol 98/2) und 19 % (Copol 95/5) über der der PLA-Faser.

Der mehr qualitative Vergleich der mechanischen Daten der synthetischen und der natürlichen Fasern, andere textile Eigenschaften (Glanz, Griff) der hergestellten Fasern sowie der Typ der Zug-Dehnungs-Kurve bestätigen die erwartete Ähnlichkeit mit Naturseiden. Die unterschiedlichen Bruchdehnungen können auf das Ausmaß der zwischen den kristallinen befindlichen amorphen Bereiche zurückgeführt werden. Dieses wiederum hängt vom Gehalt an Aminosäuren mit sperrigen Seitengruppen ab, die insbesondere den Aufbau interchenarer Wasserstoffbrücken (β -Faltblätter) behindern. So zeigt Seide von *Anaphe moloneyi* mit einem 95.2 %-igen Gehalt an kurzkettigen Aminosäuren (Alanin, Glycin, Serin) gegenüber 87.4 % bei Seide von *Bombyx mori* und damit höherer Kristallinität nur eine Bruchdehnung von 12.5 %, kommt also der PLA-Faser schon sehr nahe. Der Einbau von Cbo-Lysin mit der sperrigen Seitengruppe $-(CH_2)_4-NH-CO-O-CH_2-C_6H_5$ in die Polyalanin-Kette führt dementsprechend ebenso zu einer Erhöhung der Bruchdehnung gegenüber der Faser des Homopolymeren.

Das Zug-Dehnungs-Diagramm zeigt einen relativ großen linearen (HOOKEschen) Bereich; es entspricht ebenfalls den an hochkristallinen Seiden erhaltenen Messungen.

3.2.2.3. Differentialthermoanalyse (DTA)

Wie aus Abb.16 hervorgeht, unterscheiden sich die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Fasern auch in der thermischen Stabilität von Seide und insbesondere Poly-L-glutaminsäure-Fasern; die Zersetzungs-peaks 3 - 5 liegen durchweg höher. Während dies bei der Seide insbesondere auf den Gehalt an Aminosäure mit sperrigen Seitengruppen und damit geringeren Kristallanteil zurückzuführen ist, sind bei den Poly-L-glutaminsäure-Fasern zweifellos die carboxylierten Seitengruppen für die mit ca. 250°C gegenüber PLA mit ca. 340°C erheblich niedrigere Zersetzungstemperatur verantwortlich. Selbst wenn man den Beginn des dem Endanstieg vorgelagerten kleinen endothermen Peaks bei PLA und den Copolymeren mit dem des "Schmelz-Peaks" bei Poly-L-glutaminsäure vergleicht, ergibt sich praktisch die gleiche Differenz.

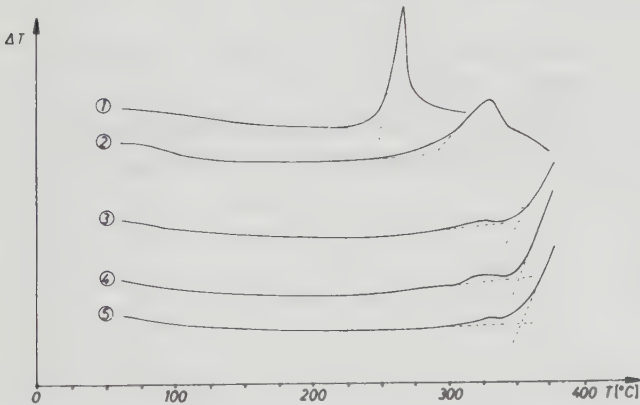


Abb.16 DTA-Kurven von Fasern aus (1) Poly-L-glutaminsäure; (2) Seide (*Bombyx mori*); (3) PLA-2; (4) Copol 95/5; (5) Copol 98/2; 3 - 5 sind um 100 % verstreckt.

Die unterschiedliche Schärfe der Peaks bei Poly-L-glutaminsäure, PLA und den Copolymeren einerseits und der Seide andererseits muß ebenfalls mit der Kristallinität der Proben in Zusammenhang gebracht wer-

den. Wenn auch die Aufheiztemperatur aus apparativen Gründen bis ca. 360°C begrenzt war, der Schmelz- und Pyrolysepeak für PLA und die Copolymeren also nicht voll erscheint, ist doch die Steilheit des Kurven-Anstiegs für diese Proben gegenüber Seide bezeichnend. Die flachen endothermen Peaks der Kurven 3 - 5 bei ca. 320°C sind nicht eindeutig interpretierbar. Doch könnte man in Zusammenhang mit den entsprechenden TMA-Kurven (s. u.), die in diesem Temperaturbereich eine Elongation der Fasern anzeigen, mit der gebotenen Vorsicht vermuten, daß Reste an α -Helices in die β -Konformation übergehen, bevor auch diese und zugleich die kovalenten Bindungen des Makromoleküls zerstört werden.

3.2.2.4. Thermomechanische Analyse (TMA)

Die TMA-Kurven aller dargestellten Fasern bieten - in Analogie zu den DTA-Messungen - keinen Hinweis auf eine mit einer deutlichen Längenänderung der Faser einhergehenden Konformationsumwandlung der Makromoleküle bis ca. 330°C . Sie bestätigen aber die



Abb. 17 TMA-Kurve einer luftgetrockneten Copol-98/2-Faser
Aufheizgeschwindigkeit $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die durchgehende
Kurve ist gegenüber der gestrichelten 10-fach verstärkt.

thermische Beständigkeit des Materials (s. DTA). Die leichte Kontraktion mit einem relativen Maximum bei 70°C kann mit der Wasserabgabe der Fasern erklärt werden. Sie wurde nicht registriert, wenn die Probe in trockenem Stickstoff gehalten und aufgeheizt wurde.

Abb.17 zeigt den für alle hergestellten Fasern typischen Kurvenverlauf.

3.2.2.5. Kontraktionsmessungen

Eines der Ziele dieser Arbeit war es, Poly- α -aminosäure-Fasern als Modellsubstanzen für die nähere Untersuchung der sogenannten Superkontraktion von Keratinfasern in Elektrolyt- und Tensid-Lösungen heranzuziehen. Dieses Phänomen beruht darauf, daß in konzentrierten Elektrolyt-Lösungen die Temperatur, bei der einerseits die fibrilläre (Kolloid-) Struktur und andererseits die molekulare Ordnung (Konformation) zusammenbricht, herabgesetzt oder erhöht werden kann (2,3). Mit diesem Zusammenbruch der Kolloidstruktur und der Konformation geht eine als Superkontraktion bezeichnete Schrumpfung der Faser einher. Die Änderung der Umwandlungstemperatur hängt in Ausmaß und Richtung von der Natur der Kationen, vor allem aber von der der Anionen ab. Auch in Tensidlösungen wurden solche Effekte in Abhängigkeit vom p_H -Wert beobachtet (4).

Bekanntlich wird die Stabilität der geordneten Konformation solcher Proteine infolge ihrer komplizierten Primärstruktur durch eine Vielzahl von Faktoren bedingt. Dazu gehören inter- und intrachenare Wasserstoffbrücken einmal zwischen den CO-NH-Gruppen des Polypeptid-Kettengerüsts und zum anderen zwischen geeigneten Seitengruppen, Salzbrücken, hydrophobe Wechselwirkungen apolarer Seitengruppen mit dem sie umgebenden Milieu, kovalente Bindungen sowie nicht zuletzt sterische Faktoren.

Will man daher die Ursachen des Einflusses der verschiedenen Ionen und der Tenside der bei Fasern als Kontraktion in Erscheinung tretenden Ordnungsänderungen klären, so ist man eben wegen der komplexen Verhältnisse zunächst auf indirekte Schlüsse angewiesen. So wurde aus der Parallelität von strukturbrechendem bzw. strukturbildendem (57,58) Einfluß der Anionen gegenüber Wasser auf der einen Seite und deren die Kontraktionstemperatur erniedrigenden bzw. erhöhenden Wirkung auf eine entsprechende Beeinflussung der hydrophoben Wechselwirkungen geschlossen (2,3). Der Kationeneinfluß wurde auf Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit polaren Gruppen des Gerüsts und der Seitenketten zurück-

geführt. Schließlich wurde der Einfluß der Tenside so gedeutet, daß die apolaren Seitengruppen aus dem wäßrigen in ein kohlenwasserstoffartiges Milieu überführt werden und daß dadurch die hydrophoben Wechselwirkungen aufgehoben werden (4).

Zur Nachprüfung dieser an sich überzeugenden Deutungen eignen sich Untersuchungen an Fasern aus Polypeptiden, bei denen die Verhältnisse einfacher und überschaubarer sind. Diese Bedingungen erfüllen Poly-L-alanin- und Poly-L-glutaminsäure-Fasern. Sie stellen außerdem jeweils einen Extremfall dar: PLA enthält nur apolare Seitengruppen ($-\text{CH}_3$), PLG nur ionogene ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$). Der Einbau sperriger, dazu polarer Seitengruppen - wie im Falle der Copol-Fasern - gestattet es in gewissem Maße, die Kristallinitätsverhältnisse bei Seide zu simulieren.

Die Kontraktionsmessungen wurden an Fasern aus PLG, PLA-2, Copol 98/2, Copol 95/5 durchgeführt. Dabei wurden die Fasern in abgeschmolzenen Glasröhren zeitlich linear (Aufheizrate $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$) bis auf 150°C aufgeheizt und ihre Länge in 5°C -Abständen mit dem Kathetometer bestimmt. Als Medien wurden folgende wäßrige Lösungen verwendet:

Wasser
2 m LiBr
7.5 m LiBr
7.4 m LiSCN
4 m LiClO_4
2 m Li_2SO_4
0.1 m Citronensäure ($p_{\text{H}} = 2.0$)
0.2 m Na-dodecylsulfat
0.2 m Na-dodecylsulfat (citronensauer; $p_{\text{H}} = 2.2$)
0.2 m Hexadecyl-trimethyl-ammoniumbromid
0.2 m Hexadecyl-trimethyl-ammoniumbromid (citr.-sauer; $p_{\text{H}} = 2.2$)
0.2 m Dodecyl-pyridiniumbromid
0.2 m Dodecyl-pyridiniumbromid (citronensauer; $p_{\text{H}} = 2.2$)

Bei LiSCN, LiClO_4 und Li_2SO_4 handelte es sich um bei 20°C nahezu gesättigte Lösungen. Die Auswahl wurde so getroffen, daß jeweils Elektrolyte und Konzentrationen verwendet wurden, bei denen an Keratin- oder Seidenfasern deutliche, charakteristische Effekte auftraten.

Bei keiner der Messungen an PLA-Fasern ergab sich bis 150°C eine signifikante Schrumpfung oder gar Auflösung der Fasern, wie sie z. B. bei Seide eintritt; die Längenänderungen waren stetig und betrugen höchstens - 3 %.

Ganz anders verhielten sich hingegen die PLG-Fasern, was ganz offensichtlich auf die seitständigen γ -Carboxylgruppen zurückzuführen ist. Man kann aus dem Vergleich des Verhaltens der extrem hydrophoben PLA-Fasern mit den der im ionisierten Zustand extrem hydrophilen PLG-Fasern sehr gut die Bedeutung der Aminosäure-Seitengruppen für die physikalisch-chemischen Eigenschaften im allgemeinen und für die Stabilität der Konformation im besonderen abschätzen. In 0,2 m Citronensäure-Lösung, in der die γ -COOH-Gruppen nicht dissoziieren, konnten die Fasern bis auf 150°C ohne Kontraktionserscheinungen erhitzt werden. Dagegen quollen sie in neutralem Wasser stark auf und rissen sehr bald, so daß ihr Kontraktionsverhalten praktisch nicht untersucht werden konnte. Man kann jedoch annehmen, daß eine Konformationsumwandlung bereits bei Raumtemperatur stattfand, und zwar infolge der durch die Ionisierung der Seitenketten bedingten elektrostatischen Abstoßung. Unter diesen Umständen ist eine dichte, räumlich eng benachbarte Anordnung der Aminosäurereste nicht mehr möglich, eine gestrecktere Konformation wird erzwungen.

Die Ionisierung der seitständigen Carboxylgruppen ermöglicht starke Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit dem Wasser. Das verursacht eine starke Quellung der Faser und schließlich ihr Reißen. Diese Erscheinung konnte auch besonders in den konzentrierten Lithiumrhodanid- und -sulfat-Lösungen beobachtet werden. Dagegen lösten sich die Fasern in den gleichen Lösungen bei p_{H} -Werten von etwa 2 nicht auf.

In der 4 m Lithiumperchlorat-Lösung ($p_{\text{H}} = 7$) ließen sich noch Kontraktionsmessungen durchführen. Sie ergaben, daß ab 90°C die

Faser deutlich schrumpft (s. Abb. 18). Bemerkenswert, aber nicht ohne weiteres begründbar ist, daß sich die Fasern in dieser Lösung nicht schon - wie in den beiden anderen neutralen Lithiumsalz-Lösungen - bei Raumtemperatur aufgelöst haben, sondern bis auf 125°C erhitzt werden konnten. Jedoch scheint aus diesen Messungen

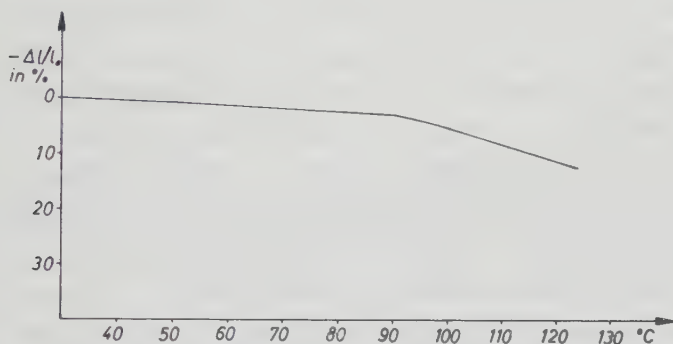


Abb.18 Thermische Kontraktion ($-\Delta l/l_0$) einer PLG-Faser in LiClO_4 -Lösung ($p_H = 7$)

hervorzugehen, daß für solche insbesondere an Faserkeratinen beobachteten Kontraktionserscheinungen Wechselwirkungen des Elektrolyten mit den Seitenketten und nicht mit den Carbonamid-Gruppen des Gerüsts, wie z. B. von ALEXANDER (60,61) postuliert, verantwortlich zu machen sind. Außerdem scheint die Existenz einer Hydrathülle um die Fasern Voraussetzung für solche Phänomene zu sein. Dafür spricht auch das unterschiedliche Verhalten von Seidenfibroin und PLA-Fasern gegenüber konzentrierten Elektrolytlösungen. Seide von Bombyx mori enthält zwar ebenfalls vorwiegend Aminosäuren mit apolaren Seitengruppen (43.6 % Glycin, $R = -H$; 29.7 % Alanin, $R = -CH_3$), jedoch 11.7 % Serin ($R = -CH_2-OH$) und 4.8 % Tyrosin ($R = -CH_2-C_6H_4-OH$) (66). Anscheinend führen Ion-Dipol-Wechselwirkungen der OH-Gruppen mit den Ionen zur Auflösung der Seide in den o. a. konzentrierten Elektrolytlösungen.

Möglicherweise sind aber auch die zwischen den kristallinen Blöcken befindlichen, aus anderen Aminosäuren mit sperrigen und z. T. ionogenen Seitengruppen bestehenden amorphen Bereiche oder beide Faktoren gemeinsam dafür verantwortlich. Da der Anteil der Aminosäuren mit ionogenen Seitenketten insgesamt nur etwa 5 % beträgt und diese zudem in den amorphen Bereichen lokalisiert sind, dürfte der Beitrag von Ion-Ion-Wechselwirkungen zur Auflösung der Seide gering sein.

Aus den erörterten Zusammenhängen geht hervor, daß die Löslichkeit oder Kontraktion von Polypeptid- und Proteinfasern hinsichtlich der sie ermöglichenden zwischenmolekularen Wechselbeziehungen recht verschiedene Ursachen haben können, daß beide Erscheinungen aber an das Vorhandensein polarer oder ionogener und außerdem hydrophiler Seitengruppen gebunden zu sein scheinen.

Anscheinend tragen die apolaren Seitengruppen, z. B. des Alanins, wiederum in zweierlei Weise zur Stabilität der geordneten Struktur bei (vgl. die Ausführungen über die konformative Stabilität in Dichlor-essigsäure): einmal durch die hydrophoben Wechselwirkungen selbst und außerdem durch die Abschirmung der Carbonamidgruppen des Polypeptidketten-Gerüsts. Im Falle des PLA sind zwar die Methylgruppen relativ klein und daher der Abstand benachbarter Methylgruppen groß genug, um ein Wassermolekül hindurchtreten und mit den CO-NH-Gruppen in Kontakt gelangen zu lassen. Jedoch müßten hierzu wahrscheinlich alle vier oder wenigstens drei der Wasserstoffbrücken, über die es mit anderen Wassermolekülen verbunden ist, gelöst, es also quasi verdampft werden.

Ein vereinfachendes Bild mag die geometrischen Verhältnisse verdeutlichen: In einem isolierten β -Faltblatt, bestehend aus zwei Peptid-Ketten, beträgt der Abstand zweier benachbarter Methylgruppen in Kettenrichtung ca. 7 Å, der laterale Abstand zur nächsten Methylgruppe der Nachbarkette ca. 9.5 Å. Bei einem Moleküldurch-

messer von etwa $4 \text{ \AA}$ für die kugelförmig gedachten Methylgruppen und $3.2 \text{ \AA}$ für das isolierte Wassermolekül müßte letzteres in einen "Kasten" von etwa $8 \times 8 \text{ \AA}$ mit etwa $4 \text{ \AA}$ Tiefe eindringen, um in der Nähe der "Kastenwand" eine Wasserstoffbrücke auszubilden. Selbst wenn das gelänge, könnten offensichtlich nur zwei der vier möglichen Bindungen betätigt werden. Das aber ist aus energetischen Gründen unwahrscheinlich.

Die Untersuchung des Kontraktionsverhaltens von PLG-Fasern in anion- und kationaktiven Tensidlösungen verschiedenen p_H -Wertes ergab folgendes:

Das anionaktive Na-dodecylsulfat ist unabhängig vom p_H -Wert der Lösung bis 150°C ohne jeden meßbaren Einfluß; die Fasern behielten im gesamten untersuchten Temperaturbereich praktisch ihre Ausgangslänge. In den Lösungen der kationaktiven Tenside Hexadodecyltrimethyl-ammoniumbromid und Dodecyl-pyridiniumbromid wurde bei $p_H = 2.2$ bis 150°C gleichfalls keine auf eine Konformationsänderung hindeutende Faserkontraktion beobachtet. Hingegen trat im neutralen Milieu oberhalb von 60°C eine deutliche Schrumpfung der Faser um etwa 15 % ein (s. Abb.19).

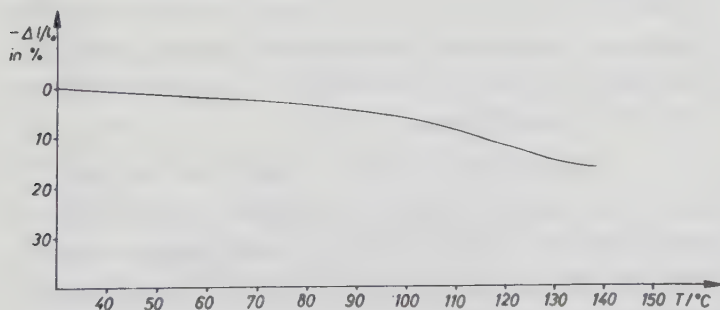


Abb.19 Thermische Kontraktion einer PLG-Faser in 0.2 m Dodecyl-pyridiniumbromid-Lösung ($p_H = 7$)

Diese Messungen an PLA- und PLG-Fasern als Modellsystemen wurden zur Nachprüfung der Vorstellungen von EBERT und STEIN (4) über die superkontrahierende Wirkung von Tensiden auf Keratinfasern unternommen. Diese Autoren hatten gefunden, daß die Kontraktionstemperatur T_u von Wollfasern durch kationaktive Tenside nur im neutralen und alkalischen Bereich herabgesetzt wird. Anionaktive Tenside erniedrigen T_u dagegen nur im p_H -Bereich < 4 . Sie deuteten diese Befunde so, daß kationaktive Tensidionen mit den im neutralen und alkalischen Bereich ionisierten Carboxyl-Seitengruppen der Asparagin- und Glutaminsäure eine Ionenbeziehung eingehen und daß sich an diese primär gebundenen Tensidionen weitere mizellartig anlagern. Dadurch aber erhalten im Falle der Wolle benachbarte apolare Seitengruppen eine kohlenwasserstoffartige Umgebung; die vorher im wäßrigen Milieu bestehenden, die geordnete Struktur stabilisierenden hydrophoben Wechselwirkungen entfallen. Eine entsprechende Erklärung wurde für die Herabsetzung von T_u durch anionaktive Tenside im sauren Bereich (primäre Anlagerung von Tensid-Anionen an protonisierte basische Gruppen) gegeben.

Diese Vorstellungen konnten durch die vorliegenden Untersuchungen zumindest insofern bestätigt werden, als die kationaktiven Tenside durch Anlagerung an die bei $p_H \geq 7$ dissoziierten Carboxyl-Seitengruppen eine Faserschrumpfung herbeigeführt, die geordnete Struktur des Polypeptids also destabilisiert haben.

Es zeigte sich im Fall der PLA- und Copol-Fasern, daß eine Beeinflussung der hydrophoben Wechselwirkungen durch Tenside offenbar nur dann möglich ist, wenn diese durch Ionenbeziehungen an das Makromolekül gebunden werden können. Eine direkte Wechselwirkung von Wassermolekülen mit den Carbonamidgruppen des Hauptkettengerüsts, die zu einer Konformationsumwandlung führen könnte, ist offenbar aus sterischen und energetischen Gründen nicht gegeben.

4. Zusammenfassung

Es wurden Poly-L-alanin, Poly-D-alanin und Copolymerisate des PLA mit N ϵ -Carbobenzoxy-L-lysin mit Einbauverhältnissen von 2, 5, 10 und 20 Mol-% mittels thermischer Polymerisation dargestellt. Die Molmassen der Polymerisate sind abhängig vom Eigendruck des entstehenden CO₂ und vom Polymerisationsmedium.

PLA, PLA/PDA (50/50) und die Copolymerisate mit 2 und 5 Mol-% Cbo-L-lysin wurden aus Dichloressigsäurelösungen zu Fasern versponnen.

Viskosimetrische Untersuchungen an Lösungen von PLA, PDA und Gemischen beider Polymeren in Dichloressigsäure-Dichloräthan-Gemischen mit einem DCE-Gehalt von 2 - 100 Vol.-% haben ergeben, daß zwischen der reduzierten Viskosität und dem Volumenbruch x der Dichloressigsäure eine Beziehung der Form

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{x=1} \cdot x^{-A}$$

besteht. Der Koeffizient A ist abhängig von der Temperatur und der Grenzviskositätszahl resp. Molmasse. Aus dieser Gesetzmäßigkeit wird geschlossen, daß in den Lösungen ein Assoziationsgleichgewicht besteht. Dessen Überlagerung durch ein nicht-kooperatives Konformationsgleichgewicht kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die viskosimetrischen Messungen zeigten weiter, daß Stereokomplexe, wie sie bei PMMA und Poly- γ -methyl-glutamat beobachtet worden sind, in Polyalanin-DCE/DCÄ-Lösungen nicht existieren.

Die Fasern ähneln in ihren mechanisch-textilen Eigenschaften der Natur der Seide, besitzen jedoch eine höhere thermische Stabilität. Bei Kontraktionsversuchen an diesen Fasern in Tensid- und konzentrierten Elektrolyt-Lösungen als Modellsystem für Seide zeigte sich - im Gegensatz zu dieser - bis zu Temperaturen von 150°C kein auf Kon-

formationsumwandlungen beruhender Meßeffect, ebenso keine Auflösung der Fasern.

Parallelversuche an Fasern aus Poly-L-glutaminsäure ergaben unter Bedingungen, bei denen die Carboxyl-Seitengruppen ionisiert sind ($p_H = 7$), Kontraktionen in Lösungen von $LiClO_4$ und kationaktiven Tensiden, in anderen sogar Auflösungserscheinungen.

Die Meßergebnisse werden so interpretiert, daß eine Störung der geordneten Konformation durch Abbau der hydrophoben Wechselwirkungen oder durch Hydratation der Carbonamidgruppen des Peptidgerüsts an das Vorhandensein polarer oder ionogener Seitengruppen gebunden ist, die die sorptive Anlagerung von Tensiden bzw. Wasser gestatten. Aus der Abwesenheit solcher Gruppen in Polyalanin folgt dessen hohe konformative Stabilität.

5. Experimentelles

5.1. Präparationen

5.1.1. Reinigung der Reagenzien und Lösungsmittel

THF (63) wurde ca. 3 h mit 10 Gew.-% conc. HCl refluxiert und dabei ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach Erkalten wurde portionsweise mit festem KOH versetzt, bis die Lösung keine saure Reaktion mehr zeigte, danach über weiterem KOH mindestens einen Tag lang getrocknet. Nach Filtration wurde in einer besonderen Apparatur unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß destilliert ($K_p = 66^{\circ}\text{C}$) und direkt aus der Vorlage in einer Säule über Molekularsieb (Perlform, 4 A, Fa. Merck) mindestens 24 h getrocknet.

Dioxan (63) wurde wie THF mit HCl behandelt, danach jedoch in der organischen Phase abgetrennt. Weitere Reinigung wie THF. $K_p = 101^{\circ}\text{C}$. Bei Verwendung als Polymerisationsmedium wurde das so behandelte Dioxan nochmals mindestens 12 h über Na/K refluxiert, unter Feuchtigkeitsausschluß (P_2O_5 -Rohr) destilliert und sofort eingesetzt.

n-Heptan (chem.rein) wurde destilliert ($K_p = 98^{\circ}\text{C}$) und wie THF über Molekularsieb getrocknet. Da es in größeren Mengen gebraucht wurde, ist es aus den NCA-Mutterlaugen (s.u.) nach Behandlung mit conc. Kalilauge und fraktionierter Destillation zurückgewonnen worden.

THF, Dioxan und n-Heptan wurden in besonderen, mit einem Teflon- und einem Schwanzhahn ausgestatteten Vorratsflaschen aufbewahrt, aus denen der Inhalt mit getrocknetem Stickstoff gedrückt werden konnte. Die Flaschen für die cyclischen Äther hatten Lichtschutzfärbung.

Toluol (p.a., Fa. Merck) wurde 12 h unter Feuchtigkeitsausschluß über Na/K refluxiert und dann destilliert. $K_p = 110^{\circ}\text{C}$.

D C E (chem.rein, Fa. Riedel- de Haen) wurde über P_2O_5 im Vakuum destilliert ($Kp_{14} = 96^{\circ}C$) und in trockenen Flaschen höchstens eine Woche im Kühlschrank aufbewahrt.

D C Ä (chem.rein, Fa. Merck) wurde über P_2O_5 destilliert. $Kp = 84^{\circ}C$.

N_ε - Cbo - L - lysin (65) wurde vor Gebrauch aus Wasser/Methanol umkristallisiert, $Fp = 235-238^{\circ}C$ (Lit.: $248-255^{\circ}C$), und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

L - bzw. D - Alanin (für biochemische Zwecke, Fa. Merck; p.a., Fa. Serva) wurde ohne weitere Reinigung in einer Mikro-Schnellmühle (Fa. Retsch) gemahlen, ca. eine Stunde bei $105^{\circ}C$ gehalten und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Es zeigte sich, daß Alanin der Reinheit p.a. quantitativ (Ausbeuten ca. 96 %) und qualitativ (völlig klare, ungefärbte NCA-Lösungen) bessere Umsetzungen brachte.

5.1.2. Trocknung der Geräte

Schutzgaskolben und -fritten sowie alle anderen Glasgeräte, die bei der NCA-Darstellung und der Polymerisation gebraucht wurden, wurden bei $300^{\circ}C$ und einem Druck ≤ 1 Torr zwei Stunden im Trockenofen ausgeheizt. Die Geräte wurden nach Abkühlung des Ofens und Belüftung über ein P_2O_5 -Trockenrohr sofort fettfrei (Teflonküken bzw. Glasstopfen mit Teflonmanschette) verschlossen.

Die in Abb.20 (s.u.) dargestellte Apparatur zur Routinedarstellung von NCA's wurde zunächst mit Trockenstickstoff gespült. In den Doppelwandkolben wurde wenig THF gegeben und danach die gesamte Apparatur mit Phosgen gespült, um verbliebenes Wasser zu zersetzen. Das Reaktionsgefäß wurde so einen Tag bei $65^{\circ}C$ gehalten. - Beim Beschicken bzw. Entleeren wurde trockener Stickstoff in die Apparatur geblasen, um auch dabei das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

Der zur Reinigung der NCA's benutzte Rotationsverdampfer wurde evakuiert und ausgeheizt sowie mit trockenem Stickstoff gespült. Zwischen ihm und die Wasserstrahlpumpe war ein P_2O_5 -Trockenrohr und ein Dreiweghahn geschaltet, über den mit Trockenstickstoff belüftet werden konnte. Hier - wie auch bei der NCA-Apparatur - wurden alle Schliffteile, von denen Fett in die Lösung gespült werden konnte, mit Teflonmanschetten bzw. Teflonküken gedichtet.

5.1.3. Darstellung der NCA's

Die Darstellungsmethode lehnt sich, wie alle anderen in der Literatur beschriebenen Varianten, an das von FUCHS angegebene Verfahren an (10). In das Reaktionsgefäß der in Abb. 20 gezeigten Apparatur wurden die Aminosäuren und THF in einem Maximalverhältnis von 40 g/l gebracht. Bei höheren Konzentrationen trat während der Reaktion häufig eine ölige, nicht kristallisationsfähige Phase auf, die die Reinigung des NCA erschwerte oder vereitelte. Zunächst wurde während ca. 20 min bei Raumtemperatur und unter Rühren Phosgen in die Suspension eingeleitet, anschließend bei reduzierter Phosgen-Zufuhr bis auf höchstens $35^{\circ}C$ erwärmt. Das Phosgen wurde einer Bombe entnommen und zur Trocknung durch conc. Schwefelsäure, danach zur Abscheidung eventuell mitgerissener Schwefelsäuretröpfchen durch Glaswolle geleitet. Überschüssiges Phosgen bzw. entstandener Chlorwasserstoff wurde am Ausgang der Apparatur in einer 20 %-igen Kalilauge vernichtet. Nach ca. 45 min (Cbo-Lysin) bzw. 2-3 h (Alanin) war die gesamte Menge Aminosäure umgesetzt. Die nun klare, farblose oder schwach gelbliche Lösung wurde über das eingeschmolzene Glasfilter in den Auffangkolben gesaugt. Dabei befand sich zwischen Kolben und Wasserstrahlpumpe ein P_2O_5 -Trockenrohr.

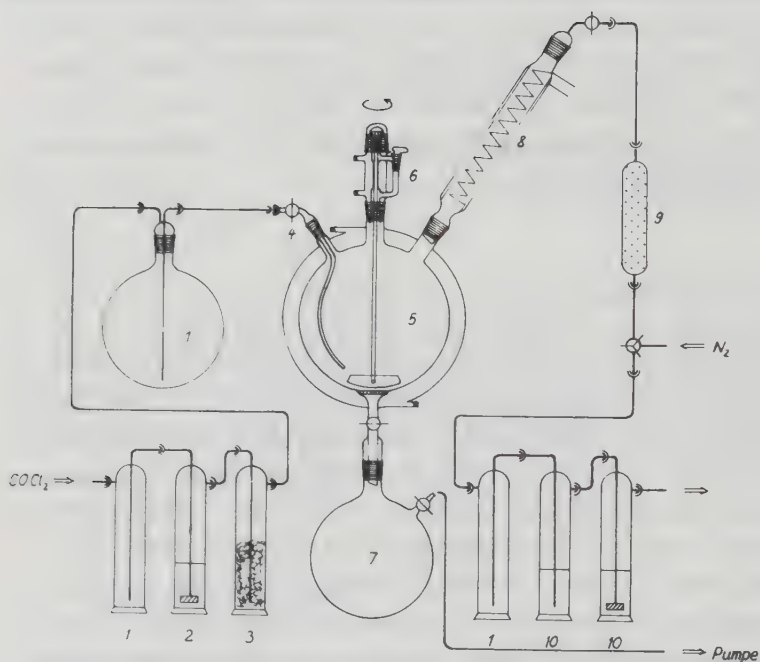


Abb.20 Apparatur zur Darstellung der NCA's

- 1 Sicherheitsgefäß; 2 Waschflasche (conc. H_2SO_4);
- 3 Aerosolrückhaltegefäß mit Glaswolle;
- 4 Einleitungsrohr m. Teflonküken; 5 Doppelwand-Reaktionsgefäß;
- 6 Vakuumrührer; 7 Auffanggefäß; 8 Intensivkühler;
- 9 Trockenrohr (P_2O_5); 10 Waschflasche (20 % KOH)

Die Apparatur konnte, sofern im Reaktionsgefäß kein fester Rückstand verblieben war, nach mehrmaligem Spülen mit gereinigtem THF sofort wieder verwendet werden. Dazu wurde so viel THF eingefüllt, daß die Flüssigkeit im Einleitungsrohr aufsteigen konnte, und so schnell gerührt, daß die gesamte Innenfläche des Reaktionsgefäßes benetzt wurde.

Die erhaltene NCA-Lösung wurde am Rotationsverdampfer (Bad-Temperatur 35°C) bis zur Trockene eingengt und wieder in der nötigen Menge THF aufgenommen. Zur nahezu restlosen Entfernung von Phosgen und Chlorwasserstoff wurde dieser Vorgang noch dreimal wiederholt. Schließlich wurde das NCA durch Zugabe von n-Heptan gefällt, mittels Schutzgasfritte abgesaugt und mit n-Heptan gewaschen. Nach weiterem zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus THF/n-Heptan (Volumenverhältnis ca. 1 : 5) wurde während 2 h über den gewaschenen Niederschlag ein Stickstoffstrom geleitet, um die Hauptmenge n-Heptan zu entfernen. Die Feintrocknung erfolgte im Vakuum bei Raumtemperatur. Das so gereinigte NCA war bei -20°C ohne jede Zersetzungserscheinung mindestens ein halbes Jahr lagerfähig.

Ausbeuten: $> 90\%$ (Alanin)

$> 70\%$ (Cbo-lysin)

Fp: 91°C u. Zs. (Alanin); Lit.: $90-92^{\circ}\text{C}$

97°C u. Zs. (Cbo-lysin); Lit.: $95-100^{\circ}\text{C}$

5.1.4. Polymerisation

5.1.4.1. Polymerisation im offenen Gefäß

In einem mit Intensivkühler/ P_2O_5 -Trockenrohr versehenen Kolben wurde eine Suspension (6) von NCA in Toluol bzw. Lösung von NCA in Dioxan in den in Tab. 7 angegebenen Konzentrationen und stöchiometrischen Verhältnissen während 6 Tagen bei $75-80^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die Reaktion wurde durch volumetrische Messung des entstandenen Kohlendioxids verfolgt. Nach 4 Tagen waren ca. 95% der berechneten Menge CO_2 entwickelt worden. Die Polymerisate fielen als fest-bröckelige, wenig gequollene, weiße bis leicht gelbliche Massen an. Sie wurden abgesaugt, mit Toluol bzw. Dioxan gewaschen, mit heißem Methanol

behandelt, wiederum abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute war praktisch quantitativ.

5.1.4.2. Polymerisation im geschlossenen Gefäß

Bei dieser Verfahrensvariante (6) wurde die Polymerisation in zylindrischen Gefäßen aus Duranglas mit mehr als 5 mm Wandstärke durchgeführt. Diese Gefäße waren mit einem Schliffhals NSH 29 (poliert) versehen und konnten mittels Schliffstopfen, passender Teflonmanschette und über den Verschuß gespanntem Schraubbügel druckdicht verschlossen werden. Die unter Schutzgas eingefüllte Menge Lösung bzw. Suspension betrug aus Sicherheitsgründen höchstens 70 % des Gesamtvolumens bei einer Konzentration von maximal 1,3 Mol/l. Nach sechstägigem Stehen bei 75-80°C wurde zunächst auf Raumtemperatur, dann mit flüssiger Luft bis zur Kondensation des entstandenen CO₂ abgekühlt. Auf diese Weise konnten die Gefäße gefahrlos geöffnet werden. Die Rohprodukte waren von mehr gelartiger Konsistenz als die nach dem offenen Verfahren erhaltenen. Sie wurden wie diese aufgearbeitet. Die Ausbeute war wieder praktisch quantitativ.

Auf die ursprünglich beabsichtigte Abspaltung der Cbo-Schutzgruppen bei den Copolymeren wurde verzichtet. Nach verschiedenen gebräuchlichen Methoden (katalytische Hydrierung mit Pd/A-Kohle in DCE-Lösung; Einleitung wasserfreier HBr in die DCE-Lösung; Na/Flüssig-Ammoniak in wasserfreier Suspension) angestellte Versuche ergaben jeweils einen erheblichen Viskositätsabfall für die DCE-Lösungen. Die Viskositäten der Lösungen der unbehandelten Copolymeren lagen ohnehin schon an der für Spinnversuche praktisch gegebenen unteren Grenze.

In Tab.7 sind die Reaktionsbedingungen für die dargestellten Polymerisate aufgeführt; die Temperatur betrug jeweils 75-80°C, das Volumen der Reaktionsgefäße beim geschlossenen Verfahren ca. 500 ml.

Polymerisat	Polymerisations- verfahren	Polymerisations- medium	[ml]	Einwaage NCA		Konzentration [Mol/l]	Gehalt [Mol-%]	
				L-Ala	D-Ala		L-Ala	Cbo-L-Lys
PLA-1	offen	Toluol	380	30.6		0.70		
PLA-2	offen	Dioxan	250	20.0		0.70		
PLA-3	geschlossen	Toluol	230	28.7		1.08		
PLA-4	geschlossen	Dioxan	280	25.1		0.79		
PLA-5	geschlossen	Dioxan	250	31.6		1.10		
PLA-6	geschlossen	Dioxan	330	46.7		1.23		
PDA	geschlossen	Dioxan	230		29.6	1.12		
Copol 98/2	offen	Dioxan	480	37.61		0.69	98.0	2.0
Copol 95/5	offen	Dioxan	350	26.60		0.69	95.1	4.9
Copol 90/10	geschlossen	Dioxan	290	20.82		0.70	89.7	10.3
Copol 80/20	geschlossen	Dioxan	270	17.15		0.70	79.1	20.9

Tab. 7 Thermische Polymerisation der NCA's

Reaktionstemperatur: 75-80°C; Reaktionsdauer: 6 Tage; Volumen des Reaktionsgefäßes beim geschlossenen Verfahren: 500 ml

5.1.5. Verarbeitung der Polymerisate

5.1.5.1. Herstellung der Folien

Ca. 4,5 %-ige viskose Lösungen der Polymerisate in DCE wurden auf entfettete ebene Glasplatten in etwa 0,5 mm Dicke blasenfrei aufgetragen. Die aufgetragenen Schichten lösten sich nach kurzer Zeit im Wasserbad (30°C) von der Unterlage. Die erhaltenen Filme wurden während einer Stunde im mehrfach erneuerten Wasser gehalten und hatten die Beschaffenheit gequollener Gelantine. Um der bei der Trocknung aufgetretenen starken Schrumpfung zu begegnen, wurden sie während des Trockenvorgangs zwischen zwei ebenen Messingrahmen (Abb. 21) fixiert (66). Auf diese Weise wurden sehr reißfeste, völlig transparente, ebene Folien bis zur Größe $6 \times 15,5$ cm erhalten. Die durchschnittliche Dicke betrug ca. 0,025 mm.

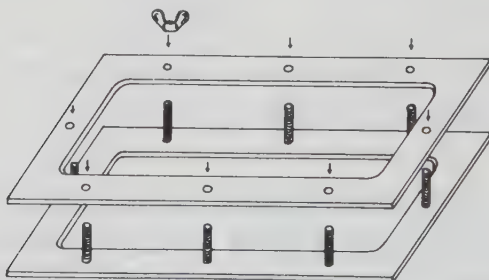


Abb. 21 Fixiervorrichtung zur Trocknung der Folien (66)

5.1.5.2. Herstellung der Fasern

Poly- α -aminosäuren sind keine Thermoplaste. Fasern aus ihnen müssen daher im Naßspinnverfahren hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurde die in Abb. 22 schematisch dargestellte Anlage aufgebaut. Sie besteht aus fünf Einheiten mit den Funktionen Druckregelung, Spinnen (Koagulieren), Verstrecken und Waschen, Trocknen, Aufspulen. Der einer

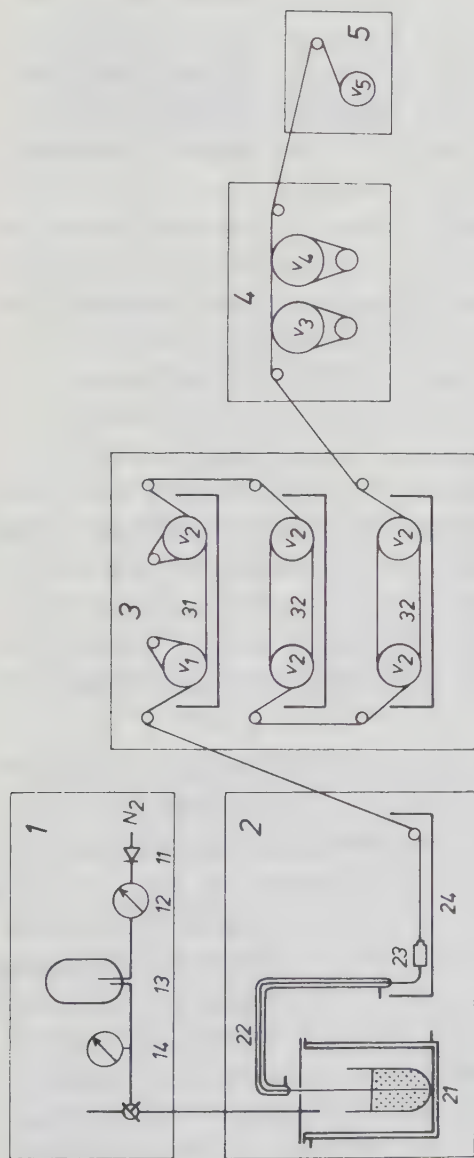


Abb. 22 Schematische Darstellung der Naßspinnanlage

- 1 Druckregelleinheit: 11 Nadelventil, 12 Durchflußmesser, 13 Puffergefäß, 14 Manometer;
 - 2 Spinnereinheit: 21 Drucktopf mit Spinnlösunggefäß, 22 Spinnbogen, 23 Spinnkopf, 24 Koa-
 - gulationsbad;
 - 3 Verstreck- und Wascheinheit: 31 Verstreckbad mit Glasgaleiten, 32 Waschbäder mit Glasgaleiten;
 - 4 Trockeneinheit mit Edelstahlgaleiten;
 - 5 Aufspuleinheit
- $v_1 - v_5$ bezeichnen die verschiedenen Umlaufgeschwindigkeiten der einzelnen Galeiten.

Bombe mit Druckminderungsventil entnommene Stickstoff kann mittels Nadelventil, Durchflußmesser (0 - 1.9 l/h, Fa. Rota), 10-l-Puffergefäß und Manometer (0 - 1.6 bar, Fa. Haenni) auf konstantem Druck gehalten werden. An dieses System schließt sich ein Drucktopf aus Edelstahl an, in dem sich das Glasgefäß mit der entgasten Spinnlösung (ca. 4,5 Gew.-% in DCE) befindet. Die Lösung konnte nun in eine Glaskapillare ("Spinnbogen") gedrückt werden, an deren anderem Ende der "Spinnkopf" (Abb. 23) verschraubt ist. Dieser besteht aus Edelstahl und enthält im wesentlichen eine Frittenplatte D 2, um mechanische Verunreinigungen zurückzuhalten, und eine Pt-Au-Düse (Lochzahl: 50, Lochweite: 0.09 mm; Fa. Heraeus). Alle Dichtungsteile bestehen aus Teflon, so daß die Spinnlösung außerdem nur mit Glas in Berührung kommen konnte. Der Spinnkopf wurde, wenn die Lösung die Düse erreicht hatte, in das Fällbad gesenkt, das sich in einem 2 m langen Edelstahltrog befand. Die Geschwindigkeit des Lösungsaustritts aus der Düse konnte über das Druckregelungssystem und außerdem bei hochviskosen Lösungen über die Beheizung von Spinnbogen und Drucktopf geregelt werden, deren Mäntel extern von Thermostaten temperiert werden. Auf die gleiche Art wurde auch das Fällbad über eine Cu-Heizschlange beheizt.

Der noch wenig reißfeste, gelantinöse Faden erreichte über besonders leichtgängige Umlenkrollen die Verstreck- und Wascheinheit, eine nach den spezifischen Bedürfnissen umgebaute Maschine der Fa. Blaschke. Der Transport des Fadens geschieht über Glasgaletten, deren Umdrehungsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 (siehe Abb. 22) und damit das Verstreckverhältnis v_2/v_1 stufenlos regelbar sind. Die horizontalen Achsabstände der Glasgaletten betragen 50 cm. Durch jedes der drei (in Abb. 22: zwei) Waschbäder kann der Faden bis zu 4 Mal geführt werden. Damit ergibt sich eine maximale Waschstrecke von ca. 10 m. Die Verstreck- und Waschbäder sind pneumatisch senkbar, sie werden über Cu-Heizstäbe und Kontaktthermometer temperiert. Die Wannen sind aus Edelstahl gefertigt.

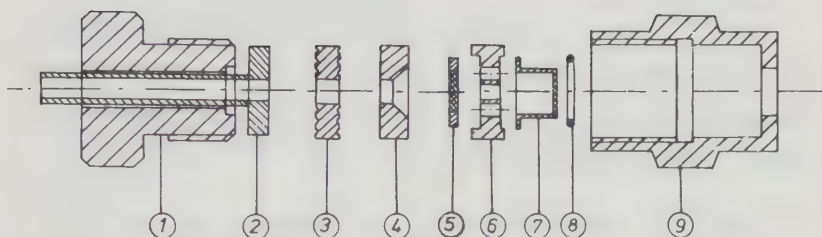


Abb. 23 Maßstabgetreue Darstellung des Spinnkopfs

- 1 zweiteilige Teflonverschraubung; 2 Endstück des Spinnbogens (Duranglas); 3 Dichtungsstück (Teflon); 4 Verteilungsstück (Teflon); 5 Frittenplatte D 2; 6 6-Loch-Zwischenstück (Teflon); 7 Pt-Au-Düse 50 x 90 µ; 8 O-Ring; 9 Überwurfmutter (Edelstahl)

Die Trocknung der Fasern geschah auf einem Trockenduo (Fa. Blaschke) mit zwei Edelstahlgaletten, deren Temperatur und Umdrehungsgeschwindigkeiten (v_3 , v_4) getrennt geregelt werden können. Die Faser wird im allgemeinen etwa zehnmal um jedes der beiden Galette/Umlenkrolle-Paare geführt. Sie kann auf dem Trockenduo durch Variation der Temperaturen und des Verhältnisses v_4/v_3 eine den gewünschten textilen Eigenschaften entsprechende Nachbehandlung erfahren.

Die fertige Faser wird auf einem sog. MKS-Kopf (Leihgabe der Fa. Hoechst / Abt. Faserforschung) aufgespult. Dabei wird die Aufspulgeschwindigkeit v_5 durch die Faserspannung reguliert.

Standard-Bedingungen:

Spinnlösung: PLA, PDA (50:50) in DCE (4.0 Gew.-%)
 N_2 -Durchfluß ** : 0.2 l/h N_2 -Druck: 0.66 bar **)
 $T_{\text{Drucktopf}}$: 20°C $T_{\text{Spinnbogen}}$: 20°C
 $T_{\text{Fällbad}}$: 62°C $T_{\text{Verstr.-b.}}$: 72°C
 $T_{\text{Waschbad 1}}$: 72°C $T_{\text{Waschbad 2}}$: 72°C

$T_{\text{Trockenduo 1}}: 100^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{Trockenduo 2}}: 100^{\circ}\text{C}$

$v_1: 5.0 \text{ m/min}$

$v_2: 10.0 \text{ m/min}$

Verstreckung: 100 %

$v_3: 10.1 \text{ m/min}$

$v_4: 10.2 \text{ m/min}$

Fällstrecke: 1.4 m

Verstreckstrecke: 0.5 m

Ges. - Waschstrecke: 4.1 m

*¹ Diese Werte wurden entsprechend der Viskosität der Lösung gewählt.

Die Fasern wurden noch eine Stunde in kochendem Wasser behandelt, dann an der Luft getrocknet.

Ein Teil der Fasern wurde bei der Fa. Hoechst | Abt. Faserforschung versponnen, die Spinnbedingungen entsprachen den angeführten Standardwerten.

5.2. Messungen

5.2.1. Viskosimetrische Messungen

5.2.1.1. Lösungen

Mindestens $200 \text{ mg} \pm 0.2 \text{ mg}$ Polymeres wurden in einen getrockneten Erlenmeyer-Kolben eingewogen. Dazu wurden aus der Mikrobürette des unten beschriebenen automatischen Viskosimeters die berechnete Menge ($> 20 \pm 0.02 \text{ ml}$) DCE gegeben und wieder gewogen. Die Suspension wurde mit einem Rührfisch und einem Magnetrührer bis zur vollständigen Lösung gerührt. Dazu wurden bei Zimmertemperatur 6 - 10 h benötigt. Den Stammlösungen wurden Teilmengen entnommen, diese durch Wägen bestimmt. Nach dem Massenverhältnis der hergestellten und der entnommenen Lösung wurde so viel weiteres Lösungsmittel (DCE bzw. DCA) aus der Mikrobürette hinzugefügt, bis die

gewünschte Konzentration erreicht war. Bei der Rechnung wurde angenommen, daß das Volumen der Lösungen gleich dem Volumen des enthaltenen Lösungsmittels sei. Der entstehende Fehler ist für die angegebenen Konzentrationen irrelevant. - Die Lösungen wurden durch Druckfiltration über trockene Schutzgasröhren (II 3) entstaubt.

5.2.1.2. Viskosimeter

Es wurde ein automatisches Viskosimeter "Viscomatic" der Fa. Sofica, Le Mesnil St. Denis, benutzt, das aus dem eigentlichen Viskosimeter, dem Meß- und Regelteil, einer Mikrosäure (Fa. Metrohm, Herisau) und einem Drucker besteht. Das Viskosimeter ist in einen Temperiermantel eingeschmolzen, der von einem Thermostat Typ K 4 RD der Fa. Lauda extern beschickt wurde. Die Zuleitung war mit Moosgummischlauch isoliert worden. Am Viskosimeterausgang wurde die Temperatur mit einem Pt-100-Digitalthermometer Typ 2805/2841 der Fa. Yokagawa, Tokio, auf $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ genau bestimmt. Die verwendeten, gegenüber dem Grundmodell verbesserten Viskosimeter (Fa. Normag, hatten die einheitliche Kapillarenlänge von 100 mm und unterschiedliche Kapillarendurchmesser (0.5 - 1 mm). Sie wurden so gewählt, daß alle gemessenen Zeiten über 100 sec lagen; auf eine HAGENBACH-COQUETTE-Korrektur wurde deshalb verzichtet. Die Viskosimeter-Innenräume wurden durch P_2O_5 -Trockenrohre gegen eindringende Feuchtigkeit geschützt. Die im Vorratsgefäß (100 ml) des Viskosimeters befindlichen Lösungen konnten magnetisch gerührt werden.

Die Durchflußzeiten wurden dadurch gemessen, daß der Meniskus der bis zu einer einstellbaren Höhe hochgepumpten Flüssigkeit beim Durchgang durch zwei Lichtschranken das elektronische Zähl-

werk ein- bzw. ausschaltete. Die gemessenen Zeiten wurden auf msec genau digital angezeigt und auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt. Die erzielten durchschnittlichen Standardabweichungen des Mittelwerts lagen für Meßzeiten bis zu 250 sec unter ± 10 msec. Jedem Meßpunkt liegen mindestens 5 Meßwerte zugrunde.

Der Vorratsraum des Viskosimeters war über einen mit Glasspitze versehenen Teflonschlauch mit einer 20-ml-Mikrobürette verbunden, aus der mit einem mechanisch getriebenen Teflonstempel Lösungs- oder Lösungsmittelzugaben auf ± 0.01 ml genau dosiert werden konnten. Alle Messungen wurden in einem thermostatisierten Raum durchgeführt ($T = 21^{\circ}\text{C}$), so daß wesentliche Dichtefehler der zugegebenen Lösungen bzw. Lösungsmittel nicht eingingen.

Vor jeder Meßreihe wurde der photoelektrische Meßkopf so justiert, daß die fluideste Komponente für $T = 20.00^{\circ}\text{C}$ eine Standard-Meßzeit hatte, z.B. $t = 102.64$ sec für DCÄ bei 0,6 mm Kapillaren-durchmesser. Durch schrittweise Zugabe von DCE wurden die Meßzeiten $t_0 = f(x)$ für die Lösungsmittel für wachsende DCE-Volumenbrüche x ermittelt.

Anschließend wurde die Meßreihe $t_n = f(x)$ für Polymerlösungen konstanter Polymerkonzentration aufgenommen. Dabei wurde ein bestimmtes Volumen Lösung mit dem niedrigsten x -Wert vorgelegt und Lösung mit $x = 1$, also in reiner DCE, zugegeben. Hier ergab sich die Notwendigkeit, zur Berechnung der reduzierten Viskositäten t_0 für beliebige x zu interpolieren.

Dazu wurde von einem Rechner (Typ 2200, Fa. Wang, Tewksbury, Ma.) nach einem vorgegebenen Programm die Ausgleichsfunktion für mindestens 12 Meßpunkte der Werte $t_0 = f(x)$ ermittelt. Für das Intervall $0 \leq x \leq 1$ ergab sich so ein Polynom 6. Grades der Form $t_0 = B_0 + B_1x + B_2x^2 + \dots + B_6x^6$, wobei die Genauigkeit (Standardabweichung der Meßwerte ± 20 msec) befriedigend war.

Mit Hilfe der berechneten Koeffizienten B wurden dann die Werte t_o für die Durchflußzeiten des Lösungsmittels bei verschiedenem DCE-Gehalt interpoliert.

Die Meßmethodik für die anderen Meßreihen, z.B. $t_n = f(c)$ für variable Polymerkonzentrationen und $x = \text{const.}$, war analog. Zunächst wurde t_o für die Standardisierung, dann t_o für das reine Lösungsmittel gemessen, darauf Lösung bestimmter Polymerkonzentration zugegeben.

Die Reinigung der Viskosimeter geschah nach Messungen mit Polymerlösungen mit Chromschwefelsäure, danach mit destilliertem Wasser und entstaubtem Aceton p.a. . Anschließend wurde trockener Stickstoff hindurchgeblasen. Nach Messungen mit reinen Lösungsmitteln wurde mehrmals mit Aceton p.a. gespült, ohne Veränderung der Geometrie der Meßeinrichtung abgesaugt und wieder mit Stickstoff trocken geblasen.

5.2.2. Optische Messungen

Die optische Rotation der entstaubten Lösung (s.S. 65.) von PDA in DCE ($c = 12.5 \text{ mg/ml}$) wurde mit einem Polarimeter Typ 141 MG der Firma Perkin-Elmer gemessen. Die eingesetzte Küvette mit Quarzfenstern ($l = 10 \text{ cm}$) wurde über Moosgummi-Schläuche durch einen Thermostaten Typ K 2 RD der Firma Lauda temperiert. Die Temperatur wurde auf $\pm 0.05^\circ\text{C}$ mit einem geeichten Thermometer bestimmt. Die Messungen an Lösungen in DCE/DCÄ-Gemischen im für mögliche Konformationsänderungen zu erwartenden DCE-Konzentrations-Bereich 2 - 25 % ergab wegen der geringen möglichen Polymer-Konzentration ($0.25 - 3.125 \text{ mg/ml}$) bei einer optischen Durchlässigkeit von $< 1 \%$ ($\lambda < 400 \text{ nm}$) so geringe Drehungsdifferenzen für die Temperaturgrenzwerte 10 und 75°C bei relativ hohen Anzeigeschwankungen, daß der Meßfehler $> \pm 25 \%$ war und auf eine Auswertung daher verzichtet wurde.

5.2.3. Ultrazentrifugation

Die Messungen an den entstaubten Lösungen von PLA und PDA im DCE/DCÄ-Gemisch wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge, Typ E, der Fa. Beckmann durchgeführt. Der Zellentyp und die Versuchsbedingungen wurden bereits unter 3.1.3. angegeben. Die Konzentration der Lösung und ihre Dichte (Konzentration an DCE) wurden nach Erfahrungswerten optimiert.

5.2.4. Röntgenbeugung

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einer Kiessig-Flachfilm-Kamera angefertigt. Verwendete Strahlung: Cu K_α ; $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$; Graphit-

Monochromator; Belichtungszeit: 4 - 4.5 h; Abstand Präparat - Film: 4 und 5 cm.

Die Netzebenen-Abstände d wurden aus der BRAGGschen Beziehung

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \quad \text{mit} \quad \operatorname{tg} 2\Theta = \frac{\text{Reflexradius}}{\text{Abstand Präparat - Film}}$$

errechnet. Die Reflexradien wurden direkt auf dem entwickelten Film abgemessen.

Die Folien wurden ohne weitere Präparation geröntgt, die Fasern vorher auf einem Rähmchen bis zu einer Stärke von ca. 0.5 - 1 mm aufgewickelt, um eine möglichst parallele Anordnung zu erreichen.

5.2.5. Zug-Dehnungs-Messungen

Die Zug-Dehnungs-Messungen wurden mit einer im Institut gebauten Verstreckapparat durchgeföhrt. Als Kraftaufnehmer wurden Kraftmeßdosen der Fa. Hottinger-Baldwin verwendet. Die Kurven wurden von einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Bei den der Abb. zugrunde liegenden Messungen betrug die Verstreckgeschwindigkeit 1.07 cm/min, der Papiervorschub 20 cm/min, die Ausgangslänge 5.0 cm. Die angegebenen Bruchdehnungen sind die Mittelwerte von Messungen an je 10 einzelnen Filamenten gleicher l_0 . Zum Vergleich wurde je ein Faserstrang aus 40 - 45 Filamenten verstreckt.

Die Faserdurchmesser wurden unter einem Mikroskop der Fa. Zeiss mit Strichplattenokular ($1 \text{ Teilstrich} \hat{=} 2.32 \mu\text{m}$) gemessen. Zur annähernden Bestimmung des Querschnitts wurde angenommen, daß dieser elliptische Form mit den Achsenlängen der unter dem Mikroskop bestimmten minimalen und maximalen Durchmesser habe.

5.2.6. DTA

Die DTA-Messungen wurden mit einem Differential Scanning Calorimeter DSC-1 der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt und von einem Kompensationsschreiber registriert. Aufheizrate: $16^{\circ}/\text{min}$, Proben: je etwa 1,5 mg lufttrockene Faser.

5.2.7. TMA

Zu den Messungen wurde ein Gerät der Fa. DuPont, Modell 980, verwendet. Aufheizrate: $20^{\circ}/\text{min}$, Ausgangslänge: 6.0 mm.

5.2.8. Kontraktionsmessungen

Proben der Fasern wurden zwischen einem Edelstahl-Drahtring und einem abgebogenen Stück aus dem gleichen Material mit dem mittleren Abstand = Ausgangslänge = 3.5 cm befestigt. Die Probe wurde in ein Glasrohr mit abgeschmolzenem Boden und einer Verjüngung in der Mitte so eingeführt, daß der Ring in Höhe der Verjüngung hängenblieb und das Beschwerungsstück (≈ 2 mg) frei pendeln konnte. Nach Einpipettieren der Elektrolyt- bzw. Tensid-Lösungen wurde das obere Rohrende abgeschmolzen. Die Rohre wurden in senkrechter Stellung in einem Durchsichtthermostaten der Fa. Lauda, Typ D 20, zeitlich linear mit einer Rate von $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 150°C aufgeheizt. Die Heizung wurde über einen Programmgeber P 150/3, Pt-Regler R 20 und eine Universal-Relaisbox R 10 der Fa. Lauda geregelt. Die Temperaturmessungen erfolgten durch ein Digitalthermometer TM 75 der Fa. Mettler; Anzeigegenauigkeit $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Die Faserlängen wurden in einem Abstand von ca. 5°C mit einem Kathetometer bestimmt.

Zum Vergleich wurden Messungen an von der Fa. Kyowa Hakko Kogyo, Tokio, erhaltenen PLG-Fasern unbekannter Vorgeschichte durchgeführt.

6. Literaturverzeichnis

1. L. PAULING, R. B. COREY, H. R. BRANSON, Proc. Nat. Acad. Sci. US 37, 205 (1951)
2. G. EBERT, Habilitationsschrift, Marburg 1968
3. G. EBERT, CH. EBERT, J. WENDORFF, Kolloid-Z. Z. Polymere 237, 229 (1970)
4. G. EBERT, W. STEIN, Angew. Makromol. Chem. 7, 57 (1969)
5. J. WENDORFF, Dissertation, Marburg 1968
6. J. NOGUCHI, S. TOKURA, N. NISHI, Angew. Makromol. Chem. 22, 117 (1972)
7. V. KROKER, Dissertation, Marburg 1976
8. R. ZANDER, unveröffentlicht
9. H. LEUCHS, Ber. 39, 857 (1906)
10. F. FUCHS, Ber. 55, 2943 (1922)
11. A. C. FARTHING, J. Chem. Soc. 1950, 3213
12. M. SELA, E. KATCHALSKI, J. Am. Chem. Soc. 76, 129 (1956)
13. M. SZWARC, Adv. Polym. Sci. 4, 1 (1965)
14. K. HEYNS, H. SCHULTZE, R. BROCKMANN, Ann. 611, 33 (1952)
15. K. HEYNS, H. SCHULTZE, Ann. 611, 41 (1958)
16. C. H. BAMFORD, W. E. HANBY, F. HAPPEY, Proc. Roy. Soc. (London) A 206, 407 (1958)
17. C. H. BAMFORD, H. BLOCK, J. Chem. Soc. 1961, 4989
18. D. G. BALLARD, C. H. BAMFORD, Proc. Roy. Soc. A 223, 495 (1954)
19. M. FRANKEL, E. KATCHALSKI, J. Am. Chem. Soc. 65, 1670 (1943)

20. C. FAURHOLT, J. chim. phys. 22, 1 (1925)
21. R. B. WOODWARD, C. H. SCHRAMM, J. Am. Chem. Soc. 69, 1551 (1947)
22. P. DOTY, J. T. YANG, J. Am. Chem. Soc. 78, 498 (1956)
23. P. DOTY, Collection Czech. Chem. Commun. 22, 5 (1957)
24. H. G. ELIAS, R. BAREISS, Chimia 21, 53 (1967)
25. F. IBRAHIM, H. G. ELIAS, Makromol. Chem. 76, 1 (1964)
26. F. IBRAHIM, J. Polymer Sci. A 3, 469 (1965)
27. G. E. PERLMAN, E. KATCHALSKI, J. Am. Chem. Soc. 84, 452 (1962)
28. G. D. FASMAN; in "Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins", Hrsg. M. A. STAHMANN, S. 221 Madison (Wis) 1962
29. J. ENGEL, G. SCHWARZ, Angew. Chem. 82, 468 (1970)
30. G. SCHWARZ, J. ENGEL, Angew. Chem. 84, 615 (1972)
31. J. B. ARNOTT, A. WONNACOTT, J. Molec. Biol. 21, 371 (1966)
32. B. Z. VOLČEK, A. V. PURKINA, Vysokomolekuljarnyye sojedinjenja A 15, 1280 (1973)
33. B. R. JENNINS, G. SPACH, T. M. SCHUSTER, Biopolymers 6, 635 (1968)
34. D. COLEMAN, A. C. FARTHING, J. Chem. Soc. 1950, 3218
35. R. KATAKAI, Y. BUSIJIMA, K. MATSUEDA, Makromol. Chem. 157, 311 (1972)
36. V. GLANCOTTI, F. QUADRIFOGLIO, V. CRESCENZI, Makromol. Chem. 158, 53 (1972)
37. A. TAKAHASHI, L. MANDELKERN, S. GLICK, Biochemistry 8, 1673 (1969)
38. H. TOMPA, Mh. Chem. 86, 348 (1955)

39. J.W.BREITENBACH, F.RICHTER, Makromol. Chem. 4, 262 (1950)
40. T.G.FOX, B.S.GARRET, W.E.GOODER, J. Am. Chem. Soc. 80, 1768 (1958)
41. T.YOSHIDA, S.SAKURAI, T.OKUDA, Y.TAKAGI, J. Am. Chem. Soc. 84, 3590 (1962)
42. W.BORCHARD, G.KALAWRYTINOS, B.MOHADJER, M.PYRLIK, G.REHAGE, Angew. Makromol. Chem. 29/30, 471 (1973)
43. W.BORCHARD, M.PYRLIK, G.REHAGE, Makromol. Chem. 145, 169 (1971)
44. A.M.LIQUORI, G.ANZUINO, V.M.COIRO, et al. Nature 206, 358 (1965)
45. A.M.LIQUORI, J. Polym. Sci. B4, 943 (1966)
46. Autorenkollektiv: Faserstofflehre 4. Aufl., S. 87 ff., S. 141 ff., Leipzig 1974
47. C.H.BAMFORD, A.ELLIOTT, W.E.HANBY, Synthetic Polypeptides, New York 1956
48. E.R.BLOUT in: Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins, Hrsg. M.A.STAHMANN, S. 275, Madison 1972
49. G.EBERT, CH.EBERT, V.KROKER, W.WERNER, Angew. Makromol. Chem., 40/41, 493 (1974)
50. W.T.ASTBURY, A.STREET, Phil. Trans. Roy. Soc. A 230, 75 (1931)
51. A.ELLIOTT, E.M.BRADBURY, A.R.DOWNIE, W.E.HANBY in: Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins; Hrsg. M.A.STAHMANN, S. 255, Madison (Wis) (1972)
52. A.ELLIOTT in: Poly- α -amino Acids, Hrsg. G.D.FASMAN, S. 48 ff., New York 1967
53. A.ELLIOTT, B.R.MALCOLM, Trans. Faraday Soc. 52, 528 (1956)
54. L.BROWN, J.F.TROTTER, Trans. Faraday Soc. 52, 537 (1956)

55. H.FASOLD, Die Struktur der Proteine, S. 74, Weinheim 1972
56. R.D.B.FRASER, T.P.MACRAE, Conformation in Fibrous Proteins, New York 1973
57. G.NEMETHY, Angew.Chem. 79, 260 (1967)
58. G.NEMETHY, H.A.SCHERAGA, J.Chem.Physics 36, 3382 (1962)
59. H.G.HERTZ, Angew.Chem. 82, 91 (1970)
60. P.ALEXANDER, Melliand Textilber. 31, 550 (1950)
61. P.ALEXANDER, Am.N.Y.Acad. Sci. 53, 653 (1951)
62. CH.EBERT, Dissertation, Marburg 1971
63. Autorenkollektiv: Organikum, 5.Aufl., S. 623, Berlin 1965
64. W.WERNER, Dipl.-Arbeit, Marburg 1972
65. R.ZANDER, Dipl.-Arbeit, Marburg 1974

Danksagung

Frau Dr. Ch. Ebert danke ich an dieser Stelle für Anregungen und Unterstützung, besonders bei der Ultrazentrifugation.

Den Herren Dr. D. Göritz und Dipl. -Chem. R. Zander habe ich für die gute Zusammenarbeit bei den Zug-Dehnungs-Messungen bzw. bei den gemeinsamen Spinnversuchen zu danken.

Den Herren Dr. Berg und Dr. Höroldt, Farbwerke Hoechst, bin ich für ihre Unterstützung in allen spinntechnischen Fragen, ferner für die Überlassung des MKS-Kopfes sehr verbunden.

Frau I. Hass danke ich für die Anfertigung der Fotografien und des größten Teils der Zeichnungen, Frau M. Gläser für die Röntgenaufnahmen.

Besonderen Dank schulde ich auch den Mechanikermeistern des Instituts, den Herren G. Strohriegl, G. Dreher und G. Max, die mit Rat und Hilfe u. a. zum Aufbau der Spinnanlage beigetragen haben.

Lebenslauf

Wolfgang Werner

geboren am 1.5.1940 in Leipzig.

1946 - 1954	Grundschule Bad Blankenburg
1954 - 1955	Oberschule Bad Blankenburg
1955 - 1956	Apostelgymnasium Köln-Sülz
1956 - 1960	Staatl. Aufbaugymnasium Rüthen/Möhne
März 1960	Reifeprüfung
SS 1960 - WS 1962/ 1963	Physikstudium an den Universitäten Köln und Freiburg
ab SS 1963	Chemiestudium in Marburg
WS 1965/66	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
WS 1970/71	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
anschließend	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Polymere unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Ebert
September 1972	Beginn der Arbeit für die vorliegende Dissertation

